Studien über das Anthochlor

(I. Mitteilung)

Von

Dr. Gustav Klein

Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität
(Nr. 141 der zweiten Folge)

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1920)

I. Einleitung.

So mannigfach die Farbenpracht der Blüten unserem Auge entgegentritt, so vielfältig die Nuancen jeder Farbe sind, so wenige Farbstoffe, beziehungsweise Farbstoffgruppen sind es, deren die Natur sich bedient, um jene Fülle von Farben hervorzurufen, in der die Blütenwelt uns erscheint. Der Großteil der gelben Blütenfarben wird durch die Gruppe der Carotine und Xanthophylle bedingt, die immer an Chromatophoren gebunden auftreten und die Marquart[1] schon 1835 unter dem Namen »Anthoxanthine« zusammenfaßte. Sämtliche Farben von Scharlachrot über Violett bis Lichtblau sind auf die Gruppe der Anthokyane zurückzuführen, die immer im Zellsaft gelöst sind. Daneben gibt es eine dritte Gruppe von Farbstoffen, die ebenfalls im Zellsaft gelöst erscheinen, blaßgelb, zitron- oder dunkelgelb gefärbt sind und von den Botanikern Anthochlor genannt werden.

Seit mehr als 50 Jahren beschäftigten sich nun die Botaniker sehr eifrig mit den Blütenfarbstoffen und studierten eingehendst die Verbreitung und Verteilung der beiden ersten Gruppen im Pflanzenreich.

Auch die chemische Beschaffenheit dieser beiden Farbstoffe wurde vielfach studiert. Die Chemie der Carotinoide ist zum Teil erforscht und dank der mikrochemischen Vorarbeiten von Molisch[2] wurde die Konstitution

---

[1] Marquart L. A., Die Farben der Blüten, Bonn 1835.

[2] Molisch H., Über amorphes und krystallisiertes Anthokyan. Bot. Ztg. 1905, p. 159.

der Anthokyane, deren Erforschung sich zufolge den früheren Untersuchungen als schwierig erwiesen hatte, in den großartigen Arbeiten von Willstätter[1] aufgedeckt. Um so verwunderlicher ist es, daß vom Anthochlor nur spärliche und kurze Notizen vorliegen, die sich überdies noch öfter widersprechen. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß das Anthochlor nur vereinzelt im Pflanzenreich vorkommt und man sich überdies daran gewöhnt hatte, die gelbe Färbung der Blüten in Bausch und Bogen dem Carotin zuzuschreiben. Es erschien daher als eine dankbare Aufgabe, auch diesen Blütenfarbstoff eingehend zu untersuchen, seine Verbreitung und Verteilung im Pflanzenreiche festzustellen und sein chemisches Verhalten zu prüfen.

II. Historisches.

Die erste Angabe über einen im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff finde ich bei Fremy et Cloëz.[2] Sie unterscheiden den in Wasser unlöslichen gelben Blütenfarbstoff (Xanthin) von dem in Wasser löslichen (Xanthein), welchen sie bei den gelben *Dahlia*-Varietäten fanden. Das Xanthein soll in Wasser, Alkohol und Äther*[3] löslich, aber aus keinem der Lösungsmittel krystallisierend sein. Alkalien färben stark braun,*[3] Säuren bringen diese Färbung zum Verschwinden. Metalloxyde geben gelbe bis braune unlösliche Lacke.

Hildebrand[4] erwähnt in seiner Untersuchung, die sich hauptsächlich mit Carotin und Anthokyan beschäftigt, einen im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff bei den gelben Varietäten von *Dahlia variabilis* und einigen *Acacia*-Arten.

Rosanoff[5] findet einen gelben Zellsaft bei *Papaver alpinum* und *nudicaule*.

Prantl[6] widmet dem Farbstoff eine eigene Untersuchung, aus der ich das Wichtigste erwähne. Er führt einige Pflanzen an, die blaßgelb gefärbt sind und einen wasserlöslichen gelben Farbstoff im Zellsaft enthalten wie

---

[1] Willstätter R., Untersuchungen über die Anthokyane I.—XVIII. Lieb. Ann. d. Chem., Bd. 401 (1913), 408 (1915), 412 (1917).

[2] Fremy et Cloëz, Note sur les matières colorantes des fleurs. Journal de pharmacie et chimie, t. XXV, année 1854, p. 241.

[3] Die mit Sternchen bezeichneten Befunde früherer Arbeiten haben sich bei den eigenen Untersuchungen als irrig herausgestellt und werden der Einfachheit halber erst im Verlaufe der Ausführungen an den entsprechenden Stellen richtiggestellt.

[4] Hildebrand F., Anatomische Untersuchungen über die Farben der Blüten. Jahrb. f. wiss. Bot. 1863, B. 3, p. 64.

[5] Rosanoff, Mem. de la Soc. des Scienc. nat. de Cherbourg, XIII, p. 211.

[6] Prantl K., Notiz über einen neuen Blütenfarbstoff. Bot. Ztg. 1871, Jg. 29, p. 425.

Linaria-Arten, *Digitalis lutea*, * [1] *Aconitum Lycoctonum*, * [1] *Trifolium pannonicum*, * [1] *Cephalaria tartarica*, *Lotus corniculatus*, *Primula*- und *Acacia*-Arten. »Dieser neue Farbstoff, den ich einstweilen als Anthochlor bezeichnen will, zeigt ganz ähnlich wie das Anthokyan Farbenwechsel je nach der sauren oder alkalischen Reaktion der Lösung, nur beschränkt sich derselbe hier auf verschiedene Töne von Gelb. Die Lösungen werden mit Säuren lichtgelb, mit Laugen bräunlichgelb.«

Er betont, daß die Formen mit diesen meist blaßgelben Blüten sämtlich Arten von Gattungen sind, deren übrige Arten Anthokyan besitzen und denen das Anthoxanthin (Carotin) fehlt. [1] * Einen anderen von Anthochlor verschiedenen Farbstoff enthalten nach ihm die gelben *Papaver*-Arten und wieder einen andern die gelben *Dahlia*-Varietäten.

Hansen[2] zitiert die Arbeit von Prantl und bringt an Neuem nur eine kurze Untersuchung des gelben Farbstoffes der Citrusschale. Er findet ihn wasserlöslich und weist mit Alkalien dunkle Gelbfärbung, mit kochender Natronlauge orangerote und mit Schwefelsäure braune Färbung nach. Aus demselben Jahre stammt eine Untersuchung Schimper's[3] über Chlorophyll und Chromoplasten, wo er in einer Tabelle auch die Pflanzen anführt, in deren Blüten er gelben Zellsaft fand. An neuen Befunden wären *Verbascum*, gelbe Rosen, *Calceolaria*, *Anthirrhinum maius*, *Astragalus vulpinus* und *Opuntia Ratinesquiana* zu nennen.

Weiss[4] untersucht in einer Notiz die schwefelgelbe Partie an der Basis der Blütenblätter von gelbblühenden *Papaver*-Arten. Bei Einwirkung von Alkohol, Essigsäure und einigen anderen Reagentien wird diese Partie grün, aus dem Zellsaft fällt der Farbstoff in gelbgrünen, wurmartig gekrümmten, ansehnlichen Gebilden heraus, die aus gebogenen Nadeln zusammengesetzt erscheinen.

Am eingehendsten beschäftigen sich mit dem Anthochlor zwei Arbeiten von Courchet[5] und Dennert.[6]

Courchet studiert eingehendst die verschiedenen Formen der Chromoplasten (Chromoleucites) im Pflanzenreich, trifft dabei auch auf einige Formen

---

[1] Bei diesen Pflanzen konnte ich Anthochlor nicht finden.

[2] Hansen A., Die Farbstoffe der Blüten und Früchte. Verh. d. phys. med. Ges. zu Würzburg, N. F. B. 18, Nr. 7, 1884.

[3] Schimper A. F. W., Untersuchungen über die Chlorophyllkörner und die ihnen homologen Gebilde. Jahrb. f. wiss. Bot. 1885, B. 16, p. 132.

[4] Weiss A., Über einen eigentümlichen gelösten gelben Farbstoff in der Blüte einiger *Papaver*-Arten. Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1884, Bd. 90, p. 108 und 109.

[5] Courchet M., Recherches sur les chromoleucoites. Ann. des scienc. nat. 7, ser. Botanique 1888, T. 7, p. 361 u. 362.

[6] Dennert E., Anatomie und Chemie des Blumenblattes. Bot. Zbl. 1889, Bd. 38, p. 430.

mit gelbem Zellsaft, den er chemisch näher prüft. In Betracht kamen *Linaria lutea, Eschscholtzia californica, Mesembryanthemum aureum, Lotus corniculatus* und die Staubfäden von *Dianella*. Er ist der einzige, dem es gelang, den Farbstoff zur Krystallisation zu bringen. Er konzentrierte die äthylalkoholische Lösung und erhielt bei *Linaria* und *Eschscholtzia* Nadeln, beziehungsweise Sphärokrystalle. Er findet bei *Linaria* blutrote Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure, mit konzentrierter Kalilauge Lösung in gelber Farbe*, bei *Lotus* mit beiden Reagentien Orange-, bei den Staubfäden von *Dianella* Scharlach-, beziehungsweise Purpurrotfärbung, bei *Eschscholtzia* nur mit Kalilauge ein dunkleres Gelb. Seine Zusammenfassung sagt: Im großen und ganzen unterscheiden sich alle diese Substanzen wesentlich nur dadurch von Chromoleucitenfarbstoffen, daß sie sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht blau färben.

Dennert, dessen Untersuchung in letzter Linie die enge Verwandtschaft zwischen Chlorophyll und Anthoxanthin einerseits, Anthokyan und Gerbstoff anderseits dartun will, erwähnt nebenbei auch den im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff, dem er nahe Verwandtschaft zum Anthokyan zuspricht. Er nennt eine Anzahl neuer Arten, die gelben Zellsaft führen, nämlich *Chrysanthemum*-Arten, *Calliopsis, Coreopsis, Ruta, Muscari comosum*, gelbe *Althaea* und *Gladiolus psittacinus*, einige Formen, bei denen in derselben Zelle neben Carotin Anthochlor vorkommt, wie Primulaarten und die fünf erst genannten und einige, bei denen der gelbe Farbstoff aus Chlorophyll hervorgehen soll wie die gelbe Varietät von *Althaea rosea*; dann Bluten, wo der rote und gelbe Farbstoff ineinander übergehen, so bei *Dahlia*-Varietäten, *Carthamus tinctorius* und *Calliopsis Drummondi*, woraus er auf die Identität der beiden schließt. Er prüft mit Kalilauge und findet bei *Verbascum* die gelbe Farbe unverändert, bei *Antirrhinum** und *Tropaeolum** (enthält aber nur Carotin) orange, bei *Althaea* und *Dahlia* rot verfärbt. Da Gerbstoffe ebenfalls mit Kalilauge Gelb- oder Rotfärbung geben, hält er einen genetischen Zusammenhang des gelben Farbstoffes ebenso wie des Anthokyans mit den Gerbstoffen für erwiesen.

Dann sind zwei Arbeiten von Tschirch[1] zu nennen, der mit Hilfe der Spektralanalyse die Verwandtschaft der natürlichen gelben Blüten-, Frucht- und Blattfarbstoffe untereinander und mit bekannten künstlichen Farbstoffen zu ermitteln sucht. Dabei berücksichtigt er aber nicht den Unterschied zwischen der an Chromatophoren gebundenen Carotingruppe und dem im Zellsaft gelösten Anthochlor, auch nicht, daß in vielen der von ihm untersuchten Blüten Carotine, Flavone und Anthochlorfarbstoffe zusammen vorkommen. Zum Beispiel stellt er als Untergruppe der Xanthocarotine die

---

[1] Tschirch A., Untersuchungen über das Chlorophyll, 1884. — Tschirch A., Vergleichende spektralanalytische Untersuchungen der natürlichen und künstlichen gelben Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen. Ber. d. D. bot. Ges., Bd. XXII, 1904.

Verbascumgruppe mit zwei Absorptionsbändern und Endabsorption auf, zu der er zählt: *Verbascum* (enthält nur Anthochlor), *Viola tricolor* (enthält Carotin und Violaquercitrin, ein Flavon) und *Tulipa* (Carotin).

Die zur Reinigung der Farbstoffe angewandte Kapillaranalyse dürfte doch nicht genügen, denn es wäre sehr merkwürdig, daß chemisch so verschiedene Stoffe dasselbe Absorptionsspektrum geben, während die einander nahestehenden Carotine ganz verschiedene Spektren liefern, und man sieht sich zur Frage gedrängt, ob da nicht doch Verunreinigungen die Hauptrolle spielen. Tschirch sagt ja selbst, daß Cholesterine etc. schwer zu entfernen waren. Solange die Stoffe nicht rein krystallisiert sind, lassen sich solche Versuche wohl nicht einwandfrei durchführen. Aber auch die Richtigkeit der Absorptionsergebnisse angenommen, ließe sich daraus noch immer kein Schluß auf die chemische Verwandtschaft ziehen, wie ja die erwiesenermaßen ganz verschiedene Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Stoffe zeigt.

Auch Willstätter[1] erwähnt in einer seiner Anthokyanuntersuchungen die »noch nicht chemisch untersuchten, im Zellsafte gelösten gelben Farbstoffe, welche von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden«. Die Farbe der orange- und scharlachroten Dahlien wird durch Mischungen von Pelargonin mit dem eigentümlichen Dahliengelb bedingt. Er trennt die beiden Farbstoffe durch Ausschütteln der wässerigen sauren Farbstofflösung mit Amylalkohol, wobei das Pelargonin (und dies ist für die Anthokyane typisch) in der wässerigen Schicht bleibt, während das Dahliengelb vollständig in den Amylalkohol übergeht. Die gelbe Lösung gibt das Pigment an Soda mit intensiver Orangefarbe ab.

In einer späteren Untersuchung[2] berührt er auch den Farbstoff von *Papaver alpinum* und sagt, daß hier ein im Zellsaft gelöster, rein und intensiv gelber Blütenfarbstoff von Glykosidnatur auftritt, der den Anthokyanen im wesentlichen analog ist; die rein gelbe, wässerige Lösung gibt mit Alkali eine intensivere Gelbfärbung.

III. Eigene Untersuchungen.

Die eigenen Untersuchungen wurden im Jahre 1916 während einer militärischen Rekonvaleszenz begonnen und im Frühjahr 1919 wieder aufgenommen. Es wurden alle gelben Blüten, die ich erreichen konnte, untersucht und auf ihre Zugehörigkeit zum Carotin oder Anthochlor geprüft. Die Blüten wurden zum Großteil in der näheren und weiteren Umgebung Wiens, aber auch am Isonzo, in Italien, Dalmatien und Montenegro, von

---

[1] Willstätter R. und Mallison H., Über Variationen der Blütenfarben. Lieb. Ann. d. Chemie, 1915, Bd. 408, p. 158 ff.

[2] Willstätter R. und Weil Fr., Mohnfarbstoffe I. Lieb. Ann. d. Chemie, 1917, Bd. 412, p. 139 ff.

fremdländischen Pflanzen im botanischen Garten und im Rotschildgarten in Wien gesammelt.[1]

Infolge der in jeder Hinsicht beschränkten Verhältnisse des letzten Jahres erhebt die Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit und werde ich in einer folgenden Mitteilung Gelegenheit nehmen, Ergänzungen anzuführen. Es würde zu weit führen, alle untersuchten Arten mit gelben Blüten (zirka 300) anzuführen, ich beschränke mich nur auf diejenigen, bei welchen im Zellsaft gelöster gelber Farbstoff gefunden wurde.

Nachweis des Anthochlors in der Pflanze.

Wie schon betont wurde, kann die Gelbfärbung einer Blüte durch Carotin oder Anthochlor bedingt sein. Von einer Ausnahme soll später noch gesprochen werden. Man könnte nun glauben, die Gegenwart von Anthochlor oder Carotin lasse sich schon makroskopisch feststellen und so eine ungefähre Trennung der Blüten nach diesen beiden Farbstoffen durchführen. Ich konnte mich aber immer wieder überzeugen, daß man aus der Nuance der Blütenfarbe keinen Schluß ziehen darf. Prantl führt als Kennzeichen für Anthochlor die blaßgelbe Blütenfarbe an. In der Tat führen viele blaßgelbe Blüten diesen Farbstoff. Andrerseits haben zahlreiche typisch blaßgelbe Blüten, wie die blaßgelben *Tropaeolum*-Sorten, die blaßgelben Stiefmütterchen, die lichtgelben Arten von *Digitalis* (*D. ambigua*, *nervosa* etc.), von *Aconitum* (*A. Lycoctonum*, *Gmelini*), von *Rosa* (*R. Eclanteria* und viele Gartenhybriden), von *Chrysanthemum*, von *Iris* (*J. ochroleuca*, *aurea*, *gracilis*, *Mathioli* etc.), von *Gladiolus* und viele andere überhaupt kein Anthochlor, sondern nur spärliches Carotin. Bezeichnen wir aber, und das soll vorläufig festgehalten werden,[2] alle im Zellsaft von Blüten gelöst vorkommenden gelben Farbstoffe als Anthochlor, so läßt sich äußerlich überhaupt kein Anhaltspunkt finden.

Betrachtet man die intensiv gelben, matt glänzenden Blütenblätter einer *Oenothera* neben denen von *Verbascum thapsus* oder *macrurum*, so wäre man entschieden geneigt, ihnen denselben Blütenfarbstoff zuzusprechen, so ähnlich ist

---

[1] Für die Überlassung des Materials sage ich auch an dieser Stelle den Leitern dieser Gärten meinen ergebensten Dank.

[2] Molisch H., Mikrochemie der Pflanze. Verlag Fischer 1913, p. 242.

ihr Äußeres. Und doch enthält *Oenothera* nur Carotin, *Verbascum* hingegen rein Anthochlor.

Die einzig sichere Methode, um nachzuweisen, in welcher Form der gelbe Farbstoff in der Blüte vorkommt, ist ein Querschnitt durch das Blumenblatt, denn nur an diesem kann man feststellen, ob in der einzelnen Zelle gelber Saft oder Chromoplasten vorhanden sind.

Neben dem Querschnitt wurde überdies von allen Blüten in angesäuertem Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 50° C. ein Extrakt hergestellt. Die Carotine sind als Kohlenwasserstoffe in Wasser gänzlich unlöslich, die im Zellsaft gelösten gelben Farbstoffe hingegen leicht löslich. Eine Gelbfärbung des Extraktes weist also auf Anthochlor. Die Prüfung des Extraktes war speziell in manchen Fällen notwendig, wo die spärlichen, lichten und fast gar nicht konturierten Chromoplasten schwer festzustellen waren. Bei *Digitalis*- und *Aconitum*-Arten sieht man oft nur einen lichtgelben Schein. Die eventuell noch in Betracht kommenden, wasserlöslichen Flavone sind in neutraler oder saurer Lösung fast farblos und tragen zur Färbung der Blüten überhaupt nicht merklich bei. Nach Willstätter[1] enthalten die tiefgelben Blüten einer Varietät von *Viola tricolor* ein Viertel ihres Trockengewichtes an Violaquercitrin, einem Flavon. Extrahiert man dieses mit heißem Methylalkohol, so sind die Blüten unverändert orangegelb. Nicht die große Menge des Quercitrins, sondern der kleine Gehalt von Carotin bedingt die Farbe.[2]

Verbreitung im Pflanzenreich.

Die Tabelle I zeigt die Verbreitung des Anthochlors im Pflanzenreich und die Verteilung im Blütenblatt. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß das Vorhandensein oder Fehlen des Farbstoffes in den gelben Blüten von der systematischen Stellung und Zugehörigkeit der Pflanze ganz

[1] L. c.

[2] Mikroskopisch kann man sich das Violaquercitrin leicht darstellen, wenn man ein gelbes Blütenblatt in einen Tropfen heißen Methylalkohol legt. Nach einer Stunde liegen am Rande des Deckglases lauter farblose bis lichtgelbe Nadeldrusen.

Tabelle

Familie	Art	Farbe der Blüte	Das Anthochlor findet im Blumenblatt allein	neben Chromoplasten	neben Anthokyan
Polyonaieae	*Eriogonum umbellatum*	zitrongelb	+	—	—
Nyctaginaceae	*Mirabilis Jalapa*	blaßgelb	—	+	—
Aizoaceae	*Mesembryanthemum linquiforme*	intensiv gelb	+	—	—
	Saxifraga scardica	lichtgelb	+	—	—
Cactaceae	*Opuntia Ratinesquei*	lichtgelb	+	—	—
	Opuntia Engelmanni	lichtgelb	+	—	—
Caryophyllaceae	*Dianthus Caryophyllus* Gartenhybride	lichtgelb	+	—	—
Papaveraceae	*Papaver Kerneri*	dunkelzitrongelb	+	—	—
	Papaver nutans	intensiv gelb	+	—	—
	Papaver aurantiacum	dunkelgelb bis orangegelb	+	—	—
	Glaucium flavum	intensiv gelb	+	—	—
	Eschscholtzia californica	intensiv gelb	—	+	—
Resedaceae	*Reseda lutea* und *luteola*	blaßgelb	+	—	—
Malvaceae	*Althaea rosea* gelbe Varietät	blaßzitrongelb	+	—	—

I.

sich		Farbe der wässerigen angesäuerten Lösung	Anmerkung
in der			
oberen	unteren		
Epidermis			
+	+	gelb	
+	—	blaßgelb	In der roten Form vertritt das Anthokyan auch in der Verteilung das Anthochlor
+	+	beim Austritt aus der Zelle verblaßt der Farbstoff	Beim Verblühen werden die Blüten orangerot
+	+	blaßgelb	
+	+	lichtgelb	
+	+	blaßgelb	Von derselben Art gibt es eine dunkelrote Varietät, die nur Anthokyan führt
+	+	lichtgelb	Alle anderen Formen führen in derselben Verteilung Anthokyan
+	+	intensiv gelb	Überall ein schwefelgelber Fleck an der Basis der Blütenblätter, beim Eintrocknen wird die gelbe Blüte dunkelorange; in wässeriger und verdünnt alkoholischer Lösung blaßt der Farbstoff aus
+	+		
+	+	orangegelb	
+	+	intensiv gelb	
+	+		Im oberen Teil der Platte neben Carotin auch Anthochlor, sonst nur Carotin
+	+	blaßgelb	
+	—	lichtzitrongelb	In den roten Varietäten vertritt der rote den gelben Farbstoff

Familie	Art	Farbe der Blüte	Das Anthochlor findet		
			im Blumenblatt		
			allein	neben Chromoplasten	neben Anthokyan
Rutaceen	*Ruta graveolens*	intensiv gelb	—	+	—
Mimosaceae	*Acacia rostellifera*	gelb	+	—	—
Papilionaceae	*Coronilla cappadociea*	dunkelgelb	+	—	—
	Lotus corniculatus	orangegelb	—	+	—
	Lathyrus pratensis	dunkelgelb	+	—	—
Primulaceae	*Primula vulgaris*	lichtgelb	+	nur in der Röhre und den Makeln	—
	Primula elatior		+		—
	Primula veris	dunkelgelb	—	+	manchmal rot angelaufen
Scrophulariaceae	*Verbascum thapsus macrurum phlomoides olympicum, lychnitis austriacum nigrum*	tief zitrongelb	+	—	—
	Calceolaria rugosa var. *aurea*	dottergelb	—	+	—
	Linaria vulgaris	lichtgelb, Gaumen orangegelb	+	im Gaumen am Grunde der Haare auch Carotin	—

sich		Farbe der wässerigen angesäuerten Lösung	Anmerkung
in der			
oberen	unteren		
Epidermis			
+	+	tiefgelb	Neben den beiden Blütenfarbstoffen reichlich Rutin vorhanden; läßt sich mit Methylalkohol leicht krystallisieren
Blumenblätter, Staubfäden und Griffel			In jeder Zelle neben einer Anthochlorvakuole eine farblose Vakuole
+	+	gelb	
+	—	dunkelgelb	Auf der Fahne fünf rote Anthokyanstreifen
+ in der Fahne	+ nur oberseits		Farbstoff löst sich schnell, Blüte wird farblos
+	+	zitrongelb	
+	+		
+	+		
+	+	tiefzitrongelb	Hybriden enthalten statt oder neben Anthochlor Anthokyan; trübrote Färbung
+	+	tiefgelb	
+	—	lichtgelb orangegelb	Die letzten Blüten im Herbst sind sehr blaßgelb, Gaumen fast nicht dunkler

Familie	Art	Farbe der Blüte	Das Anthochlor findet im Blumenblatt allein	neben Chromoplasten	neben Anthokyan
Scrophulariaceae	*Linaria genistifolia*	gleichmäßig zitrongelb	neben *Hesperidin*	—	—
	Anthirrhinum maius	tief zitrongelb	—	—	+
Labiatae	*Sideritis montana hyssopifolia scorioides*	blaßgelb	+	—	—
Dipsacaceae	*Cephalaria alpina tartarica pilosa*	lichtgelb	+	—	—
	Scabiosa ochroleuca		+	—	—
Compositae	*Anthemis rigescens*	gelb	—	+	—
	Chrysanthemum carinatum macrophyllum		—	+	—
	Coreopsis longifolia	orangegelb	—	+	+
	Dahlia variabilis	zitrongelb	+	—	+
	Centaurea rupestris	tiefgelb	+	—	—
	Centaurea alpina, ruthenica	blaßlichtgelb	+	—	—
	Centaurea glastifolia		—	+	—
	Centaurea macrocephala	tiefgelb	—	+	—

sich		Farbe der wässerigen angesäuerten Lösung	Anmerkung
in der			
oberen	unteren		
Epidermis			
+	+	zitrongelb	Blüten nach dem Extrahieren tiefgelb; Gewebe erfüllt von Nadelbüscheln, dem von Molisch aufgefundenem *Hesperidin*
+	—		in der gelb-rot gefärbten Blüte vertreten sich die beiden Farbstoffe vollkommen
+	+	lichtgelb	
+	+		
+	+		
+	—		
+	—	gelb	
+	+	zitrongelb	
+	+	dunkelzitrongelb	Alle Farbenübergänge von Gelb, Scharlachrot bis Dunkelpurpur
+	+	tiefgelb	
in einzelnen langgestreckten Zellen und Zellgruppen der Epidermis über den Gefäßbündeln		lichtgelb	
in einigen langgestreckten Zellen über den Gefäßbündeln			Die übrigen Zellen der Epidermis führen Carotin
Zellstriemen über dem Siebteil			Sonst im Gewebe Carotin

Familie	Art	Farbe der Blüte	Das Anthochlor findet im Blumenblatt allein	neben Chromoplasten	neben Anthokyan
Compositae	*Carthamus tinctorius*	tiefgelb bis scharlachrot	+	—	beim Verblühen in einen orangeroten Farbstoff übergehend
	Helenium autumnale	dunkelgelb	—	+	—
Liliaceae	*Muscari comosum*	braungrau	—	+	+
Iridaceae	*Gladiolus primulinus*	sattgelb	—	+	—
Orchidaceae	*Orchis pallens, provincialis, sambucina*	blaßgelb	+	—	rote Flecken auf der Lippe

unabhängig ist, wie dies ja auch von den andern Blütenfarbstoffen gilt. Selbst nahe verwandte Formen verhalten sich verschieden. *Primula vulgaris* und *elatior* führen in den Corollzipfeln nur Anthochlor, *Pr. auricula* und *verticillata* z. B. nur Carotin. Die beiden erstgenannten enthalten aber an den dunkleren Makeln an der Übergangsstelle der flachen Korolle in die Röhre beide Stoffe, in der Röhre nur Carotin. *Primula veris* zeigt einen Übergang, sie führt in allen Epidermiszellen beide Farbstoffe. Doch tritt hier beim Altern der Blüte eine Anreicherung an Carotin ein, die sich schon äußerlich in einer dunkleren, mehr orangegelben Färbung zu erkennen gibt. Andrerseits fand ich von *Primula veris* auch lichter gelbe Blüten, die nur Anthochlor führten.

Auch die verschiedenen gelben Gartenhybriden von *Primula* nehmen eine Mittelstellung ein. Sie führen in der Epidermis am Grunde der Zelle licht- bis dunkelgelbe Chromatophoren, in den Papillen Anthochlor. Die

sich		Farbe der wässerigen angesäuerten Lösung	Anmerkung
in der			
oberen	unteren		
Epidermis			
+	+	lichtgelb bis dunkelorange	In der orangeroten Blüte ist gelber und roter Farbstoff vorhanden
Zellstriemen tiefer im Gewebe über dem Siebteil		lichtgelb	Die das Anthochlor enthaltenden Zellreihen ziehen wie Schläuche durch das ganze Blütenblatt
+	—		Die darunter liegende Zellschichte führt Anthokyan und Carotin, die innerste nur Carotin
+	+	tiefgelb	
+	+	blaßgelb	Am selben Standort blaßgelbe und dunkelrote Formen derselben Art

lichteren Formen enthalten viel gelben Saft neben wenig lichtgelben Körnchen am Grunde der Zelle, die dunkelgelben weniger Anthochlor, dafür viele dunkelgelbe Chromatophoren am Grunde und auch 1 bis 2 Körnchen an der Spitze der Papille. Bei den lichtgelben Formen findet man häufig auch Zellen, die nur gelben Saft enthalten. Aus dem botanischen Garten stand mir *Primula austriaca* zur Verfügung, die Wettstein durch Kreuzung aus *Pr. acaulis* und *pannonica* gezogen hat. *Pr. acaulis* führt, wie schon mehrmals erwähnt, in der Korolle nur Anthochlor, *pannonica* nur Carotin in Form von dunkelgelben Körnchen, nicht nur in der beiderseitigen Epidermis, sondern auch im Grundgewebe. Alle Kreuzungsformen ähneln der *pannonica* insofern, als sie die Einzelblüten auf einem gemeinsamen Blütenstiel tragen; in der Färbung und Farbstoffverteilung konnte ich drei Typen feststellen.

Eine lichtgelbe Form, etwas dunkler als *acaulis*; in jeder Zelle sind neben viel Anthochlor nur einige kleine lichtgelbe Chromoplasten. Die zweite Form ist dunkler als die erste, enthält neben Anthochlor viele kleine Chromoplasten zu Haufen geballt und führt im Grundgewebe kein Carotin. Eine dritte Pflanze hat noch dunklere Blüten, aber lichter als *pannonica*. Die Blüten zeigen viel Carotin neben wenig Anthochlor, auch in den Papillen und im Grundgewebe.

Dieses Beispiel nur möge die Variation der Farbstoffe bei nahe verwandten Formen demonstrieren.

Bei den Papaveraceen enthalten die gelben Papaverarten Anthochlor, *Chelidonium maius* Carotin, *Eschscholtzia* Carotin und Anthochlor. Selbst bei den Scrophularineen, die in überwiegender Anzahl Anthochlor führen, finden sich wieder Spezies nur mit Carotin, wie *Mimulus luteus* (dottergelb) oder die schon genannten Digitalisarten (lichtzitrongelb) zeigen. Innerhalb der engsten Verwandtschaft freilich ist die Einheitlichkeit und Konstanz im Vorkommen der Blütenfarbstoffe häufig gewahrt, so bei *Verbascum*, *Papaver*, *Linaria*, *Cephalaria*, *Sideritis* und *Acacia*. Bei diesen Arten enthalten die gelben Blüten nur im Zellsaft gelösten gelben Farbstoff.

Verteilung in der Pflanze.

Das Anthochlor hat immer seinen Sitz in der Epidermis, beziehungsweise im Epithel der Blütenblätter, entweder in der oberen und unteren oder in einer von beiden, nie aber im darunterliegenden Mesophyll.

Kommt das Anthochlor in Verbindung mit Carotin vor, so trifft man immer das Carotin im Grundgewebe verteilt, in den Oberhautzellen beide Farbstoffe in ein- und derselben Zelle. Meist sind die Chromoplasten am Grunde, der gelöste Farbstoff in der äußeren Hälfte, bei papillösen Zellen in den kegelförmigen Papillen. Sehr schön ist dies zu sehen bei den Primulaceen, bei *Ruta*, *Lotus* und *Coreopsis*.

Beziehungen zum Anthokyan.

Am interessantesten sind die Beziehungen zwischen Anthochlor und Anthokyan. Erstens findet man Anthochlor speziell bei Arten, deren andere Varietäten rot gefärbt sind, z. B. bei *Dahlia*, *Anthirrhinum*, *Linaria*, *Althaea* und *Primula*. — Zweitens läßt sich feststellen, daß sich bei den Arten, die rote und gelbe Varietäten aufweisen, die beiden im Zellsaft gelösten Farbstoffe in Lagerung und Verteilung genau ersetzen. Sowie der gelbe tritt auch der rote Farbstoff in vielen Fällen nur in der Epidermis, immer aber bloß in den äußersten Schichten auf.

Drittens lösen die beiden Farbstoffe einander oft in derselben Blüte, ja von Zelle zu Zelle ab. Da diese Fälle als Beispiel für die nahen Beziehungen der beiden Farbstoffe sehr instruktiv sind, seien einige ausführlicher besprochen. — Verschiedene Primulaarten blühen in unseren Gärten sowohl in gelben wie roten Varietäten. Bei beiden findet man am Querschnitt homogenen, gefärbten Saft in der Epidermis, bei den gelben Anthochlor, bei den roten Anthokyan. So gibt es eine blaue Gartenform von *Primula acaulis*. Die Oberseite ist azurblau, die Unterseite blauviolett. Diese zeigt im Mikroskop von der Fläche betrachtet in jeder Zelle eine andere Farbe, von rosa über violett bis blau alle möglichen Mischfarben.

Primula rubra hat violetten Zellsaft. Eine Hybride von *rubra* und *acaulis*[1] ist lichtviolett. Die Blüte enthält beide Farben; unter dem Mikroskop sieht man in der Epidermis manche Zellen und Zellgruppen gelb, andere rosa, in den meisten Zellen ist Gelb und Rot zu den verschiedensten Nuancen gemischt. In der Natur findet man manchmal Blüten von *Primula veris*, die an der Unterseite rot angehaucht sind; hier zeigt sich dasselbe.

Bei *Calliopsis Drummondi* sind die Zungenblüten goldgelb, an der Basis dunkelrot. Der Querschnitt zeigt im Basalteil jeder Epidermiszelle Carotinkörner, in der Papille an den gelben Stellen Anthochlor, an den roten Anthokyan.

Die Blüten von *Anthirrhinum maius* sind in der Naturform dunkelrot mit gelbem Gaumen. Auf der Oberseite sieht man an der Übergangsstelle von Gelb in Rot schon mit bloßem Auge eine Mischungszone, die in trübroter Mischfarbe erscheint. Erst zirka $^1/_2$ *cm* von der Übergangsstelle entfernt sind die Farben wieder rein gelb, beziehungsweise so rotviolett, wie die ganze Unterseite ist. Der Querschnitt zeigt das Entsprechende: Wir finden nicht gelbe Zellen und angrenzend rote, auch nicht gelbe zwischen den roten mosaikartig verstreut, sondern in derselben Zelle ein Gemisch beider Farbstoffe; erst rein zitrongelbe, dann schmutziggelbe,

[1] Alle Formen standen aus dem botanischen Garten zur Verfügung.

orangerote, schmutzigrote, blutrote und dann erst rein rotviolette Zellen. Dabei ist in der einen Zelle die Basis rötlich, der Kegel gelb, in der andern der Kegel rot und die Basis gelb und zwischen mehr roten Zellen liegen noch mosaikartig verstreut mehr lichtere, gelbliche. Es ist also ein allmähliches Mischen und Ineinanderübergehen der beiden Farbstoffe, ganz so wie bei den Farbennuancen des Anthokyans bei der blauen *Primula acaulis.*

Es gibt eine weißrote *Dahlia*-Varietät, bei der im Sommer jede Zungenblüte weiß und von scharlachroten Rändern umsäumt ist. An der Übergangsstelle von Rot in Weiß sieht man schmale gelbe Zonen, die Unterseite ist immer lichter, also orange gefärbt. Gegen den Herbst sind die Blüten orange gerändert; die Oberseite zeigt wie bei *Anthirrhinum* eine Mischung von Rot und Gelb, die Unterseite ist bloß gelb. Die letzten Blüten sind schon rein gelb umrandet und zeigen oben und unten rein gelbe Farbe. Im Sommer überwiegt, wie ich später noch durch Ausschüttelung zeigen werde, der rote Farbstoff, er nimmt im Herbst ab und in den letzten Blüten ist nur gelber vorhanden.

Carthamus tinctorius blüht in rein gelber Farbe. Beim Verblühen wird der Blütenstand von außen nach innen allmählich intensiv orange- bis feuerrot und welkt in dieser Farbe. Der Querschnitt zeigt bei den jungen Blüten in den längsgestreckten Epidermiszellen zitrongelben, in den alternden orangeroten Zellsaft. Diese Blüten geben orangeroten Extrakt. Die Lösung aus den gelben Blüten ist lichtgelb, wird aber bald dunkelorange. Dasselbe erreicht man, wenn man zu den gelben Blüten oder dem gelben Extrakt Lauge oder konzentrierte Schwefelsäure zusetzt. Mischungen von Gelb und Rot sind in den Zellen nicht zu sehen, es scheint also der gelbe Farbstoff homogen in eine rote Modifikation überzugehen, worauf später noch zurückzukommen ist.

Endlich treffen wir Gattungen, deren einzelne Arten oder Arten, deren Varietäten in allen Abstufungen von Zitrongelb über Rot bis Violett gefärbt sind. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet *Papaver,* für den zweiten *Dahlia.* Alle Papaverarten führen, wenn sie überhaupt Farbstoff enthalten, diesen

nur im Zellsaft gelöst. *Papaver Burseri* und *Sendtneri* unserer Alpen haben überhaupt keinen Farbstoff, sind weiß. *Papaver Kerneri* (Illyrien) ist zitrongelb, *nudicaule* und *nutans* intensiv gelb, *aurantiacum* orangegelb, *rhoeas* und *dubium* orange- bis feuerrot und *somniferum* zeigt alle Nuancen von rot bis tiefpurpur und lila. Interessant ist, daß alle diese Blüten beim Eintrocknen bis zur Nuance der nächstgenannten Art nachdunkeln, eine Erscheinung, die, wie wir bald sehen werden, auch unter dem Einfluß von Reagentien erreicht werden kann. Löst man den eingetrockneten Farbstoff in Wasser, so bleibt die dunkle Nuance in der Lösung erhalten. Dasselbe bunte Bild zeigen die Dahliavarietäten unserer Gärten, eine Farbenpalette von Weiß, Zitrongelb, Orange, Scharlach, Carmoisin bis Dunkelpurpurn und Violett. Überall ist in der beiderseitigen Epidermis homogener gefärbter Zellsaft.

Die verschiedenen roten Farbstoffe von *Papaver* und *Dahlia* wurden von Willstätter und seinen Mitarbeitern bereits als Anthokyane aus der Gruppe der Cyanine und Delphinine festgestellt, der Nachweis der chemischen Zugehörigkeit der rein gelben Farben zu den roten steht noch aus.

Chemisches Verhalten.

Eine Unterscheidung der verschiedenen gelben Farbstoffe gibt uns die anatomische Betrachtungsweise nicht. Den Einblick in das Wesen und die Unterschiede der einzelnen Farbstoffe bietet erst die chemische Untersuchung. Diese wurde zuerst rein mikrochemisch auf dem Objektträger, später in Eprouvettenversuchen durchgeführt. Gerade die mikrochemische Methodik war hier zur ersten Aufdeckung der allgemeinen chemischen Eigenschaften und mangels an reichlicherem Material und Chemikalien das einzig Mögliche.

1. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei allen im Zellsaft gelösten gelben Farbstoffen die gleichen. Sie decken sich im allgemeinen mit denen des Anthokyans. Die Farbstoffe sind löslich in destilliertem Wasser, besser in angesäuertem Wasser, sehr gut löslich in Säuren und Alkalien, häufig mit

roter Farbe. Sie sind sehr gut löslich in Äthylalkohol und Essigsäure mit intensiv gelber Farbe, gut löslich in Methylalkohol. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Azeton und Anilin sind sie vollkommen unlöslich. Äther und Azeton, die Wasser enthalten, nehmen den Farbstoff an und färben sich lichtgelb.

2. Auch die gelben Farbstoffe zeigen ähnlich wie das Anthokyan Farbenumschläge bei Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien. Nur sind sie hier nicht so markant und bei den einzelnen Farbstoffen verschieden. Die Farbstoffe der Dahliagruppe zeigen mit Alkali orangegelbe bis orangerote Farbe, mit Säure schlagen alle in zitrongelb um, das Papavergelb ist mit Alkali dunkelgelb, mit Säure zitron, das Verbascumgelb endlich zeigt kaum einen Unterschied, es ist mit Lauge tiefgelb, mit Säure wird es lichtgelb mit grünlichem Stich, erst nach Stunden wird es grünlich bis braungrün. Dieser letzte Farbenumschlag ist natürlich keine Indikatorreaktion wie beim Anthokyan.

3. Sehr instruktiv ist das Verhalten des Farbstoffes im Blütenblatte gegen Säuren und Alkalien, besonders gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kali- oder Natronlauge. In vielen Fällen tritt intensive Rotfärbung auf, in manchen andern nicht. Die folgende Tabelle II gibt ein Bild dieser Verhältnisse.

Die Farbenreaktionen wurden an Stücken der frischen Corolle auf dem Objektträger durchgeführt und mit freiem Auge sowie unter dem Mikroskop bei 130facher Vergrößerung geprüft. Die Farbennuance ist beidemal fast die gleiche.

Eine Gruppe gibt mit Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure rote Farben. Ihre Hauptvertreter sind *Dahlia*, *Anthirrhinum*, *Linaria*, *Althaea*, *Acacia* und *Coreopsis*. Diese geben intensivrote Farben.

Die blaßgelben Blüten, die Prantl's Anthochlor enthalten, bieten orange Farbennuancen. Zwischen diesen beiden Typen finden wir in der Gruppe alle Übergänge in der Farbenintensität. *Mesembryanthemum* und *Gladiolus* zeigen ein abweichendes Verhalten.

Der gelbe Papaverfarbstoff stellt eine von der vorgenannten abweichende, eigene Gruppe vor. Der Farbstoff tritt, mit den Reagentien behandelt, rasch aus und zeigt nur intensiver gelbe bis orange Färbung.

Eine dritte von beiden verschiedene Form bildet der Verbascumfarbstoff. Er gibt keine Färbung, sondern speziell mit Laugen eine sichere und schöne, gelbe Krystallbildung.

Neben diesen beiden Reagentien geben auch andere Säuren und Basen Färbungen. Salz- und Salpetersäure reagieren ähnlich wie Schwefelsäure, aber nicht so intensiv. Die konzentrierte Salpetersäure rötet, die Färbung verblaßt aber bald und wird schließlich gelblich bis farblos. Natrium- und Kaliumkarbonat, Kalziumhydroxyd, Barytwasser und Ammoniak färben ähnlich wie die Alkalihydroxyde, aber die drei letzten schwächer. Organische Säuren, z. B. Essigsäure, färben nur ganz konzentriert dunkler gelb, sonst lösen sie in gelber Farbe. Eine Tabelle mag dies veranschaulichen. Tabelle III.

Die Konzentration der Reagentien ist für den Ausfall der Färbung durchaus nicht gleichgültig, bei Säuren und Laugen aber verschieden.

Während die Alkalien, speziell die Alkalihydroxyde auch verdünnt noch starke Färbungen geben, tritt diese nur bei konzentrierten Säuren auf. Die folgende Tabelle IV zeigt dies.

Die Proben wurden in Schälchen in die Reagentien eingetragen, um schnelles und gleichmäßiges Eindringen des Reagens zu ermöglichen.

In der Wirkungsweise der Säuren und Alkalien ist ein prinzipieller Unterschied, indem erstere nur in konzentrierter Form Färbungen hervorrufen, während letztere, speziell die starken Laugen, auch bei weitgehender Verdünnung noch gleich intensiv färben.

Alle diese Reaktionen wurden auch mit Farbstofflösungen ausgeführt. Die Färbungen sind ähnlich wie im Blumenblatt, nur infolge Verdünnung des Farbstoffes meist weniger intensiv.

Tabelle II.

Name der Pflanze	Farbe der Blüte	Färbung durch KOH	Färbung durch H_2SO_4	Anmerkung
Dahlia variabilis	tiefzitrongelb	kirschrot	blutrot	
Anthirrhinum maius	licht- bis tiefgelb	kirschrot	blutrot	
Linaria vulgaris	Blüte lichtgelb Gaumen orangegelb	orangerot	blutrot	
Linaria genistifolia	tiefzitrongelb	dunkelrot	blutrot	Nach dem Extrahieren noch immer tiefgelb, Gewebe voll Hesperidinkrystalle
Coreopsis longifolia	dunkelgelb	kirschrot	blutrot	
Althaea rosea	lichtgelb	blutrot	orangerot	
Acacia rostellifera	tiefgelb	Blütenblätter und Griffel orangerot bis blutrot	weinrot	
Coronilla cappadocea	orangegelb	blutrot	orangerot	
Lotus corniculatus	orangegelb	orangerot bis blutrot	orange	
Eriogonum umbellatum	tiefzitrongelb	blutrot	orange	
Sideritis scorioides und *hyssopifolia*	zitrongelb	orangerot bis blutrot	orange	
Primula acaulis und *elatior*	lichtgelb	orangerot bis blutrot	orange bis orangerot	Farbstoff tritt beim Extrahieren rasch aus

Ruta graveolens	gelb	orangerot	orange	
Lathyrus pratensis	dunkelgelb	orangerot	orangegelb	Farbstoff tritt beim Extrahieren in wenigen Minuten aus, die Blütenblätter sind dann farblos
Cephalaria alpina, tartarica und *pilosa*	blaßgelb	orangerot	orangegelb	
Centaurea alpina, ruthenica macrocephala etc.	blaßgelb tiefgelb	orangerot	orangegelb	Bei der letztgenannten Art verlaufen nach der Reaktion die Zellstriemen markant rot durch das Präparat
Scabiosa ochroleuca	blaßgelb	orangerot	orangegelb	
Chrysanthemum carinatum und *macrophyllum*	verschiedene Nuancen von Gelb	orangerot	orangegelb	
Anthemis rigescens	lichtgelb	orange	orangegelb	
Helenium autumnale	dunkelgelb	orangerot	orangerot	Der gefärbte Anthochlorschlauch zieht sich wie ein roter Faden durch das ganze Blütenblatt
Gartennelke gelbe Hybride	lichtgelb	orangegelb	orangerot	
Carthamus tinctorius	tiefgelb	orangegelb	orangerot	Blüten werden beim Verblühen orangerot bis scharlachrot
Calceolaria rugosa var. *aurea*	dottergelb	orange	orange	
Mirabilis Jalappa	blaß lichtgelb	dunkelgelb	dunkelgelb	
Mesembryanthemum linquiforme	dunkelgelb	entfärbt	orangegelb	Farbstoff verblaßt beim Austritt aus dem Gewebe, beim Verblühen orange gefärbt

Name der Pflanze	Farbe der Blüte	Färbung durch KOH	Färbung durch H_2SO_4	Anmerkung
Gladiolus primulinus	sattgelb	rotviolett	dottergelb	
gelbe Papaverarten	lichtgelb tiefgelb orangegelb	dunkelgelb	dunkler gelb	Dunklerfärbung beim Trocknen
alle gelben Verbascumarten	lichtgelb bis tiefgelb	Farbe bleibt. Nach wenigen Minuten zitrongelbe Nadelbüschel und -kugeln	Farbe bleibt. Nach einigen Tagen gelbe Körnchen und Klumpen	

Tabelle III.

Name	konz. H_2SO_4	konz. HCl	konz. HNO_3	Eisessig	40% KOH	konz. NH_3	konz. Na_2CO_3	konz. $Ca(OH)_2$	konz. $Ba(OH)_2$
Blumenblatt von *Dahlia*	tiefblutrot	blutrot	orangerot	tiefgelb	kirschrot	blutrot	tiefrot	tiefblutrot	tiefblutrot
von *Linaria*	blutrot	ziegelrot	orangerot	tiefgelb	blutrot	ziegelrot	orangerot	orangerot	orangerot

Tabelle IV.

Farbenreaktionen bei *Dahlia*-Blumenblatt.

Reagens	Grad der Verdünnung									
	konz.	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 10	1 : 20	1 : 40	1 : 50	1 : 100
H_2SO_4	tiefblutrot		lichter-rot	an den Rändern leicht rot anlaufend	dunkelgelb	keine Färbung				
HNO_3	orangerot	etwas gerötet		dunkelgelb	keine Färbung					
HCl	rot	orangerot	Ränder leicht rot anlaufend	Ränder dunkelgelb	keine Färbung					
KOH	40 % sofort tiefrot	sofort tiefrot			blutrot	noch immer sofort blutrot				
NH_3	tief blutrot				blutrot	licht blutrot				orangerot
Eisessig	orange	dunkelgelb		keine Färbung						

Die Blüten wurden in mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser kalt extrahiert. Der Farbstoff tritt bei den einzelnen Arten verschieden schnell aus. Manche Blüten sind sehr bald vollständig entfärbt, z. B. *Lathyrus*, *Mesembryanthemum* und auch *Primula*, andere bleiben noch stark gelb, z. B. *Dahlia* und *Verbascum*.

Die eingetretene Rotfärbung bleibt dauernd erhalten. Durch Säuren oder Alkalien rot gefärbte Lösungen werden beim Neutralisieren wieder gelb, im Überschuß der Lauge oder Säure, mit der man neutralisiert, schlagen sie abermals in Rot um, eine Erscheinung, die man beliebig oft wiederholen kann.

Aus einer auftretenden Färbung darf man indes nicht ohneweiters auf Anthochlor schließen, ehe man sich durch einen Querschnitt oder eine Extraktion hievon überzeugt hat. Es geben ja auch andere Inhaltsstoffe, z. B. Gerbstoffe, Glykoside und Eiweißstoffe ähnliche Färbungen. Gerbstoffe geben mit Alkalien gelbe bis rote Töne, die Anthrachinonglykoside mit Alkalien und Schwefelsäure rote Färbungen, Eiweißstoffe bei Gegenwart von Zucker mit Schwefelsäure intensiv rote Farbe (Raspail'sche Reaktion), Eiweißstoffe allein gelbe Töne mit Alkalien. Auch Carotin enthaltende Blumenblätter geben mit Alkali orange Färbung. Hiefür einige Beispiele in Tabelle V.

Tabelle V.

Name der Pflanze	Färbung mit H_2SO_4	mit KOH
Narcissus rein weiß	zitrongelb	zitrongelb
Balsamina rein weiß	zitrongelb	zitrongelb
Dahlia rein weiß	lichtrot, wohl etwas Anthokyan	dunkelgelb
Tropaeolum lichtgelb nur Carotin	blau	rötlich

Chlor bleicht sämtliche gelben Farbstoffe. In Chlorwasser eingetragene Corollstücke sind nach einiger Zeit farblos. Chlorkalklösung entfärbt nicht.

4. Die Anthochlorfarbstoffe sind reduktionsfähig. Doch verhalten sich die einzelnen Farbstoffe verschieden. Auch die Reduktionsmittel wirken nicht gleich. Die folgenden Tabellen geben ein Bild der Verhältnisse. Tabelle VI, VII und VIII.

Durch schweflige Säure werden die Angehörigen der Papaver- und Verbascumgruppe entfärbt. Die Papaverfarbstoffe sehr leicht und schnell, der Verbascumfarbstoff langsamer und schwerer. In der Dahliagruppe entfärbt schweflige Säure nicht. Mit dieser behandelte Blumenblätter und Lösungen bleiben auch nach langer Einwirkung normal gelb. Dasselbe gilt vom gasförmigen Schwefeldioxyd. Nach mehrtägiger Einwirkung werden die Farbstoffe der Dahliagruppe in saurer wie alkalischer Lösung nur lichtgelb. Dagegen fördert die schweflige Säure, wie später noch gezeigt werden soll, das Krystallisieren eines dieser Farbstoffe.

Naszierender Wasserstoff reduziert viel energischer. So tritt bei Behandlung der Farbstoffe mit Zinkstaub und Salz- oder Essigsäure bei *Verbascum* und *Papaver* sofort, bei den anderen Farbstoffen nach längerer Reduktionsdauer Entfärbung ein. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge behandelt, werden die Papaver- und Verbascumfarbstoffe farblos, die orange bis rot gefärbten Vertreter der Dahliagruppe lichtgelb.

Natriumamalgam wirkt in saurem und alkalischem Bade ähnlich.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natriumamalgam trat eine merkwürdige Erscheinung zutage. Reduziert man nämlich mäßiger durch längere Zeit (mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure), so tritt bei gewissen Farbstoffen, z. B. von *Anthirrhinum, Linaria* und *Primula* nicht Entfärbung, sondern von der Oberfläche der Lösung nach unten intensive Rotfärbung auf, die erhalten bleibt. Reduziert man die rote Lösung weiter, so folgt Entfärbung; nur die oberste Schicht, speziell der an der Oberfläche stehende Schaum bleibt rosenrot. Bei Luftabschluß tritt bleibende vollständige Entfärbung

Tabelle VI.

Reduktion mit schwefliger Säure						
bei	in saurer Lösung		in alkalischer Lösung			
	Farbe	Niederschlag	Farbe vorher	Farbe nachher	Niederschlag	
Dahlia	etwas lichter gelb	gelbbraune Körnchen	blutrot	Farbe etwas lichter	braune Körnchen und Flecken	
Linaria	etwas lichter gelb	im Blumenblatt Krystallbildung, in Lösung gelbe Stäbchen	orangerot			
Primula	etwas lichter gelb	gelbe Körnchen	orange			
Verbascum	sehr lichtgelb	gelbe Kugeln	tiefgelb	lichtergelb	dichter lichtgelber Niederschlag	
Papaver	farblos +H Cl gelb	—	dunkelgelb	gelb	—	
Coreopsis	lichter gelb	lichtgelber Niederschlag	tiefrot	orange Flecken	gelbe Körnchen und Nadeln	
Carthamus	lichtgelb	gelbe Kügelchen	orangegelb	dunkelgelb	Körnchen	

Tabelle VII.

Reduktion mit naszierendem Wasserstoff aus Zinkstaub				
bei	in saurer Lösung		in alkoholischer Lösung	
	Farbe bei starker Einwirkung	Farbe bei mäßiger Einwirkung	Farbe vor der Einwirkung	Farbe nach der Einwirkung
Dahlia	farblos	—	blutrot	lichtgelb
Linaria	farblos	granatrot	orangerot	lichtgelb
Anthirrhinum	farblos	rosenrot	blutrot	lichtgelb
Primula	farblos	rosenrot	orangerot	gelb

Reduktion mit naszierendem Wasserstoff aus Zinkstaub				
bei	in saurer Lösung		in alkalischer Lösung	
	Farbe bei starker Einwirkung	Farbe bei mäßiger Einwirkung	Farbe vor der Einwirkung	Farbe nach der Einwirkung
Centaurea	farblos	rosa	orange	farblos
Althaea	farblos	—	orangerot	lichtgelb
Acacia	farblos	—	orange	—
Dianthus	farblos	—	orangegelb	—
Carthamus	farblos	—	orangegelb	farblos
Coreopsis	farblos	—	tiefrot	gelb
Verbascum	farblos	—	tiefgelb	farblos
Papaver	farblos	—	dunkelgelb	farblos

Tabelle VIII.

Reduktion mit 1 % Natriumamalgam			
bei	in saurer Lösung	in alkalischer Lösung	
	Farbe	Farbe vor der Einwirkung	Farbe nach der Einwirkung
Dahlia	farblos	blutrot	farblos
Linaria	rotbraun	orangerot	farblos
Anthirrhinum	karminrot	blutrot	rotorange
Primula	rosenrot	orange	farblos
Carthamus	zitrongelb	orangegelb	farblos
Centaurea	farblos	—	—
Verbascum	lichtgelb	zitrongelb	farblos
Papaver	farblos	tiefgelb	farblos
Gladiolus	farblos	purpurviolett	lichtgelb

ein. Setzt man zu der entfärbten, vordem roten Lösung Wasserstoffsuperoxyd, so erscheint die rote Farbe wieder.[1]

Die roten Lösungen bleiben mit Mineralsäuren versetzt gleich rot, mit Lauge werden sie intensiv gelb, im Überschuß der Lauge nehmen sie den für den normalen Farbstoff der Dahliengruppe charakteristischen orangen bis blutroten Ton an. Die entfärbten Lösungen werden mit Laugen wieder tiefgelb, mit konzentrierter Schwefelsäure orange bis blutrot.

Die mit konzentrierter Salpetersäure lichtgelb bis farblos gewordenen Farbstoffe nehmen mit Lauge ebenfalls orange bis blutrote Färbung an; selbst *Verbascum* wird orange, welche Färbung ich hier sonst nie erzielen konnte.

5. Zu betonen ist noch, daß der Papaverfarbstoff in wässeriger alkoholischer Lösung verblaßt, bis die Lösung farblos ist. Bei Zusatz von Salzsäure wird die Lösung nach Erhitzen lichtgelb, mit Alkali sofort tiefgelb. Es scheint also der Farbstoff in eine Pseudobase überzugehen, wie dies für die roten Mohnfarbstoffe und alle Anthokyane charakteristisch ist.

Aus *Mesembryanthemum* geht der Farbstoff mit lichtgelber Farbe in den wässerigen Alkohol über, mit verdünnter HCl wird er sofort farblos, mit Alkali wieder gelb.

6. Metalloxyde und deren Salze geben mit den Anthochlorfarbstoffen in saurer und alkalischer Lösung gelbe, orange, braune oder rote Metallniederschläge, die mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gespalten, das entsprechende Metallsalz und den gelben Farbstoff in Lösung geben. Z. B. zeigen die ziegelroten Bleiniederschläge mit Säure gespalten dichte Massen von Bleisulfat oder -chlorid und den Farbstoff wieder in gelber Lösung. Die folgende Zusammenstellung zeigt die bei einigen Farbstoffen mit den einzelnen Metallsalzen erzielten Niederschläge. Tabelle IX.

---

[1] Auch bei der Reduktion von typischen Flavonkörpern, spez. Quercitrin, Quercetin und Morin, ist es Stein, Hlasiwetz und Pfaundler, Everest und Willstätter gelungen, intensiv rote, anthokyanähnliche Reduktionsprodukte zu erhalten. Siehe Willstätter, Untersuchungen über Anthokyane, III., Lieb. Ann. d. Chem., Bd. 408, Jhrg. 1915, p. 26 bis 28.

Tabelle IX.

Reagens	erzeugt folgenden Niederschlag bei								
	Dahlia	*Linaria*	*Anthirrhinum*	*Coreopsis*	*Carthamus*	*Centaurea*	*Primula*	*Verbascum*	*Papaver*
Bleiacetat Bleinitrat Bleichlorid	ziegelrot	gelbrot	braun	braun	dunkelgelbe Sphärite	orange	gelb	tiefgelb	wenige lichtbraune Flocken
Eisenchlorid	dunkelbraun	schwarzbraun	braun	—	—	—	—	braun	wenige lichtbraune Flocken
Kupferacetat	dunkelbraun	lichtbraun	braun	—	—	—	—	gelb	wenige gelbe Flocken
Zinkchlorid	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	lichtgelb	—
Wismutchlorid	orange	rotbraun	—	—	—	—	—	braun	dunkelgelb
Quecksilberchlorid	gelblich	dunkelbraun	—	—	—	—	—	lichtgelb	—
Kalialaun	tiefgelb	tiefgelb	—	—	—	—	—	zitrongelb	gelbbraun, Lösung farblos
Kaliumchromat	dunkelorange	braunrot	—	—	—	—	—	dunkelgelb	orange
Gelbes Blutlaugensalz	dunkelgelb, gelatinös		—	—	—	—	—	trübgelb gelatinös	gelb

7. Dementsprechend bilden die Farbstoffe auch auf gebeizter Faser Metallsalzniederschläge. Sie färben aber schwach, der Farbstoff läßt sich relativ leicht ausziehen. Die Tabelle X zeigt die beizenziehende Kraft der einzelnen Farbstoffe. Am besten färben *Dahlia* und *Verbascum*.

Tabelle X.

Baumwolle färbt an				
bei	ohne Beize in saurem Bade	mit Alaun gebeizt in saurem Bade	mit Tannin gebeizt in saurem Bade	ohne Beize in alkalischem Bade
Dahlia	zitrongelb	tiefgelb	tieforange	orangerot
Linaria	lichtgelb	intensivgelb	tiefgelb	orangegelb
Primula	lichtgelb	lichtgelb	lichtgelb	orange
Carthamus	zitrongelb	zitrongelb	tief zitrongelb	tiefgelb
Coreopsis	zitrongelb	zitrongelb	braunorange	orangebraun
Lathyrus	sehr lichtgelb	sehr lichtgelb	lichtbraun	schwach orange
Verbascum	tiefgelb	tiefgelb	tiefgelb	tiefgelb
Papaver	schwach gelb	schwach gelb	gelb	gelb

8. Willstätter hat bei seinen Anthokyanuntersuchungen eine Reaktion verwendet, die bei allen untersuchten Farbstoffen dieser Gruppe gleichmäßig verläuft und als eine Erscheinung der Glykosidspaltung zu erklären ist.

Die angesäuerte Farbstofflösung gibt nämlich beim Durchschütteln mit Amylalkohol an diesen nichts ab, er bleibt farblos. Wird aber die stark saure Lösung $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde gekocht, so wird das Glykosid gespalten und der gespaltene Farbstoff, d. h. die zuckerfreie Komponente, das Aglykon, läßt sich nun gänzlich mit Amylalkohol ausziehen. Das Glykosid ist also in Amylalkohol unlöslich, der zuckerfreie Farbstoff sehr gut löslich, er geht in diesen über und gibt aus ihm durch Ausschütteln mit Wasser oder Natriumazetat nicht das mindeste ab. Mit wässeriger Sodalösung geschüttelt, geht der Farbstoff mit blauer Farbe vollständig in die wässerige

Schicht über. Aus diesem Verhalten zog Willstätter den Schluß auf die einheitliche Glykosidnatur aller Anthokyane, eine Annahme, die durch die nachfolgenden Untersuchungen bestätigt wurde.

Diese einfache Probe wurde auf die beschriebenen gelben Farbstoffe angewendet und gab folgendes in Tabelle XI zusammengestelltes Resultat: Die gelben Mohnfarbstoffe verhalten sich genau so wie die roten und zeigen hiedurch ihre nahe Verwandtschaft zu den Anthokyanen. Der Farbstoff gibt in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung an Amylalkohol nichts ab, nach viertelstündigem Kochen geht er beim Ausschütteln vollständig in den Amylalkohol über. An Soda gibt der Amylalkohol den Farbstoff mit dunkelgelber Farbe ab. Ebenso verhält sich eine Reihe von Farbstoffen aus der Dahliagruppe, die andern Angehörigen dieser Gruppe, darunter *Dahlia*, ebenso wie der Verbascumfarbstoff zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Sie gehen aus wässeriger, angesäuerter Schicht vollständig in den Amylalkohol über und lassen sich aus diesem nicht auswaschen. Nach Hydrolyse gehen sie ebenso in den Amylalkohol über. Auch gegen Sodalösung ist das Verhalten einheitlich. Vor der Hydrolyse gehen diejenigen, welche sich mit Amylalkohol ausschütteln ließen, nach der Hydrolyse alle in die Sodalösung über. Das Verhalten der intakten Farbstoffe gegen Amylalkohol ist also verschieden, nach der Hydrolyse und gegen Soda einheitlich.

Daraus kann man wohl schließen, daß man es überall mit Glykosiden zu tun hat.

Der direkte Beweis für die Glykosidnatur läßt sich freilich nur mit reiner, krystallisierter Substanz durchführen, die ich in der erforderlichen Menge noch nicht zur Verfügung hatte. Denn wenn auch die Farbstofflösungen nach dem Kochen mit Säure sowohl nach der Fehling'schen wie nach der Osazonmethode viel mehr Zucker aufwiesen wie vor dem Kochen, so könnte man diesen Befund ebenso mit der Spaltung von anderen in der Blüte enthaltenen Glykosiden erklären.

Schließlich sei noch betont, daß der zuckerfreie Farbstoff so wie beim Anthokyan in konzentrierter Säure unlöslich,

Tabelle XI.

Name der Pflanze	intakter Farbstoff in saurer Lösung ausgeschüttelt				Farbstoff mit 20 % H_2SO_4 5 Minuten gekocht, ausgeschüttelt				Anmerkung
	saure Lösung gegen Amylalkohol		Amylalkohol gegen Sodalösung		saure Lösung gegen Amylalkohol		Amylalkohol gegen Sodalösung		
	Amylalkohol	Wasser	Amylalkohol	Sodalösung	Amylalkohol	Wasser	Amylalkohol	Sodalösung	
gelbe Papaverarten	farblos	gelb	farblos	dunkelgelb	gelbe Körnchenmasse	farblos	farblos	dunkelgelb	
Verbascumarten	grünlich	farblos	farblos	bräunlichgelb	gelb	farblos	farblos	gelb	
Dahlia, gelb	tiefgelb	farblos	farblos	tiefrot	gelbe Flocken	farblos	farblos	orangegelb	
Linaria vulgaris	gelb	farblos	farblos	orangegelb	rotbraune Flocken	farblos	farblos	rotbraun	
Anthirrhinum maius	gelb	farblos	farblos	tiefrot-rotbraun	schwarzbraune Flocken	farblos	farblos	rotbraun	
Coreopsis tenuifolia	gelb	farblos	farblos	blutrot	braune Flocken	farblos	farblos	orange	
Acacia rostellifera	gelb	farblos	farblos	orange	gelb	farblos	farblos	dunkelgelb	

Gladiolus primulinus	gelb	farblos	farblos	violett	gelb	farblos	farblos	dunkelgelb
Carthamus tinctorius	gelb	farblos	farblos	dunkelgelb	gelb	farblos	farblos	dunkelgelb
Eriogonum	zitrongelb	farblos	farblos	dunkelgelb	gelb	farblos	farblos	dunkelgelb
Dianthus	gelb	farblos	farblos	tiefgelb	gelbes Gerinnsel	farblos	farblos	tiefgelb
Reseda lutea	gelb	farblos	farblos	gelb	gelbbraun	farblos	farblos	orangegelb
Lotus corniculatus	dunkelgelb	rosa	farblos	orange	gelb	farblos	farblos	orange
Primula acaulis und *elatior*	farblos	gelb	farblos	orange	gelb	farblos	farblos	orange
Centaurea-arten	farblos	gelb	farblos	orange	gelb	farblos	farblos	gelb
Lathyrus pratensis	farblos	dunkelgelb	farblos	orangerot	gelb	farblos	farblos	orangerot
Calceolaria	farblos	tiefgelb	farblos	orange	gelb	farblos	farblos	orange
Mirabilis	farblos	gelb	farblos	ora' ge.	gelb	farblos	farblos	gelb

in verdünnter schwer löslich ist und infolgedessen nach der Hydrolyse in Form von Körnchen oder Flocken in der Säure erscheint; beim Ausschütteln löst er sich meist nicht ganz, sondern sammelt sich in Form von Flocken an der Grenze der beiden Schichten an.

Die orange und scharlachrot gefärbten Dahliensorten enthalten, wie schon erwähnt, ein Anthokyan, Pelargonin und Anthochlor, das Dahliengelb. Behandelt man den angesäuerten Extrakt dieser Blüten mit Amylalkohol, so ist die saure Lösung rot, die Amylalkoholschichte intensiv gelb. Auf diesem Wege hat Willstätter die beiden Farbstoffe voneinander getrennt.

Die bei der Reduktion rot gefärbten Farbstoffe zeigen dasselbe Verhalten gegen Amylalkohol wie die intakten gelben. So gibt das rot gefärbte Anthochlor von *Anthirrhinum* an Amylalkohol nicht das Mindeste ab, nach der Hydrolyse geht es vollkommen in die Amylalkoholschicht über. Aus dieser geht es mit gelber Farbe in wässerige Sodalösung.

Auch mit Phenol läßt sich Anthochlor aus wässeriger, saurer Lösung ausschütteln, wie folgt:

Tabelle XII.

Name	*Dahlia*	*Linaria*	*Verbascum*	*Papaver*
Phenol	tiefgelb	braun	tiefgelb	dunkelgelb
wässerige Schicht	farblos	farblos	farblos	farblos

Krystallisation.

1. Im Blumenblatt.

Vom Anfang an war mein Bestreben darauf gerichtet, die gelben Farbstoffe in krystallisierter Form zu erhalten, wie es Molisch in so schöner und einfacher Weise beim Anthokyan gezeigt hatte. Doch gelang es nur in wenigen Fällen auf diese Art Krystallbildung zu erzielen, wohl aber

erhielt ich Krystallisation im Blumenblatt auf verschiedene andere Weise.

Nach Molisch legt man ein rotes Blumenblatt von Rosa, Pelargonium und anderen in verdünnte Salzsäure, Essigsäure oder auch destilliertes Wasser und erhält nach einiger Zeit im Blumenblatt und außerhalb, speziell am Rande des Deckglases, rote Nadeln und Nadelbüschel von Anthokyan.

Papaver. Behandelt man die schwefelgelbe Partie am Grunde der Corollblätter von *Papaver Kerneri* und *aurantiacum* mit Alkohol, Essigsäure oder angesäuertem Wasser, so krystallisiert der Farbstoff sofort aus; in vielen Zellen findet man gelbliche oder gelbgrüne wurstförmige Gebilde und gekrümmte, spirillenförmige Stäbchen von Krystallnatur, die aber bald in Körnchen zerfallen und sich mit lichtgelber Farbe lösen. Sie geben mit Lauge und Schwefelsäure orangerote Färbung, die beim Neutralisieren wieder in Gelb zurückkehrt. Der Farbstoff dieser schwefelgelben Partie, die beim Trocknen, beziehungsweise beim Absterben tiefgrün wird, ist also verschieden von dem des Corollblattes.

Dahlia. Legt man ein Stück eines Corollblattes der gelben Georgine in konzentrierte Zuckerlösung, so tritt in kurzer Zeit Plasmolyse ein, in jeder Zelle findet man eine dunkelgelbe Kugel. Wäscht man nun die Blattstücke rasch in Wasser ab, zieht einigemale durch Alkohol, überträgt wieder in die Zuckerlösung auf einen Objektträger und läßt die Präparate einige Stunden unter einer Glocke liegen, so sieht man in manchen mächtige, gelbe Nadelsphärite das Gewebe erfüllen. Fig. 1. Sie geben mit Schwefelsäure und Kalilauge die typischen roten Farben.

Linaria. Die Blüten zeigen nach längerer Einwirkung von Essigsäure derbe gelbe Spieße, meist zu Bündeln vereinigt, im Gewebe.

Auch mit konzentrierter Zuckerlösung erhält man speziell im Sporn, der den Farbstoff am konzentriertesten enthält, Krystalle. Legt man nämlich etwas angetrocknete Blütensporne in Zuckerlösung, so findet man in wenigen Minuten in jeder Zelle schöne Krystalle des rhombischen Systems oder lange, breite Nadeln; waren die Blumenblätter stärker eingetrocknet, so bildet sich nur Krystallsand.

Die meisten Zellen sind angefüllt von kleinen gelben Nädelchen und Stäbchen.

Dieselben Krystalle erhält man beim Einlegen in wenig Amylalkohol, schweflige Säure, Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfitlösung. Fig. 2.

Diese Krystalle werden mit konzentrierter Schwefelsäure unter Lösung blutrot, mit 50% Kalilauge färben sie sich kirschrot bis purpurn und lösen sich schließlich mit violetter bis tiefblauer Farbe, eine sehr auffallende Erscheinung, die ich sonst nie beobachten konnte.

Verbascum. Sehr leichte, sichere und schöne Krystallbildung zeigt der Verbascumfarbstoff sowohl im Blumenblatt wie außerhalb beim Zusatz von Alkalien. Versetzt man ein Blumenblatt von *Verbascum* mit wässeriger oder alkoholischer Alkalilauge, so fällt bei einer Laugenkonzentration über 20% sofort, bei niedrigerem Gehalt nach einiger Zeit der gesamte Farbstoff krystallisiert aus; in den Zellen in Nädelchen, Nadelbüscheln und ganzen Sträuchern von zitrongelber Farbe, außerhalb des Präparates in Kugeln, die aus lauter gekrümmten, schmalen, rhombischen Blättchen bestehen und am Rande des Deckglases in mächtigen, bärlappähnlichen Sträuchern bis zu 2 *mm* Größe, aus lauter gelben Nädelchen gebildet. Fig. 3, 4 und 5. Ähnliche Bildungen, nur langsamer, erhält man mit allen anderen Alkalien.

Der Verbascumfarbstoff zeigt aber auch sonst Neigung zur Krystallisation und ein von den andern gelben Farbstoffen abweichendes Verhalten. Besonders auffallend ist die Wirkung von Essigsäure, die olivgrüne Färbung und Bildung von grünen Krystallen bedingt.

Tabelle XIII.

40% KOH	Eisessig	Konz. HCl	Konz. H_2SO_4	Konz. HNO_3
intensiv gelbe Nadeln und Nadelbüschel	homogene Grünfärbung nach einiger Zeit olivgrüne Nadeln und Nadelbüschel	braungrüne Nadeln und Büschel	dunkelgelbe bis braune gekrümmte Nadelbüschel	sehr lichtgelbe, meist farblose Nadelbüschel aus kurzen, kompakten Nadeln

Nimmt man die Säuren in einer Verdünnung von 1 : 3, so ist die Färbung bei Salzsäure gelbgrün, bei Schwefelsäure gelbbraun und bei Salpetersäure lichtgelb. Mit Lauge werden diese mit Säuren entstandenen Bildungen wieder tiefgelb.

Überträgt man andrerseits die in Lauge eingelegten Blütenblätter in die Säuren, so erhält man ähnliche Resultate wie mit frischen. Es verwandeln sich die gelben Nadelgebilde in Eisessig in grüne, in Salzsäure in gekrümmte gelbbraune, in Schwefelsäure in dunkelgelbe bis braune, in Salpetersäure in lichtgelbe bis farblose gebogene Nadeln und Nadelbüschel.

In organischen Lösungsmitteln, in welchen die Farbstoffe unlöslich sind, erhält man ebenfalls Krystallisationen, wenn man die Blumenblätter länger in diese einlegt.

Tabelle XIV.

Lösungsmittel	*Dahlia*	*Linaria*	*Verbascum*	*Papaver*
Petroläther	im Präparate und auf der Oberfläche gelbe, seidenglänzende Nadelbüschel	rhombische Prismen, Krystallsand und Klumpen	gelbe Klumpen mit radialer Streifung	gelbe Nadeln und sehr viele gelbe Klumpen
Äther	ähnlich wie bei Petroläther			
Amylalkohol	große gelbe Nadeln quer durch die Zelle und gelbe Klumpen	gelbe typische Nadeln und Klumpen	gelbe Sphärokrystalle in Gruppen im Gewebe	

2. Im Extrakte.

Auch mit Farbstoffextrakten in verschiedenen Lösungsmitteln, also außerhalb des Gewebes, wurde im kleinen Maßstabe Krystallbildung versucht und mehrfach erzielt.

Dahlia. Der wässerige angesäuerte Extrakt läßt, im Vakuum bei Zimmertemperatur in Krystallisierschalen eingedampft, nach längerer Zeit lauter feine, kurze, beiderseits zugespitzte, lichtgelbe Nädelchen ausfallen.

Mit 3 % Salzsäure zu gleichen Teilen versetzt, zeigt der Extrakt bei derselben Behandlung große, dichte Nadelkugeln, die durch die dichte Lagerung dunkelorange erscheinen. In zehnprozentiger salzsaurer Lösung erhält man kleine Sphärite, bei noch höherer Konzentration in der Hauptmenge nur mehr Körnchen- und Stäbchenaggregate neben typischen Einzelnadeln. Konzentrierte Salzsäure gibt nur eine orange bis rostrot gefärbte Masse, aus Körnchen und Stäbchen zusammengesintert. Alle diese Bildungen lösen sich in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure mit orangeroter, in Kalilauge mit blutroter Farbe.

Der Eisessigextrakt zeigt, über Schwefelsäure im Vakuum eingedampft, blutrote Lösung und rostroten Niederschlag; dieser besteht aus orangeroten Kugeln und Schollen, die sich durch die radialen Risse als Sphärokrystalle zu erkennen geben. Kalilauge löst blutrot.

Bei Äthylalkohol, in dem sich Anthochlor am reichlichsten löst, tritt im konzentrierten Extrakt relativ leicht Krystallisation ein. Legt man eine Anzahl Einzelblüten in wenig 96prozentigen Alkohol, so daß die Lösung unvollständig bleibt, so hat der Alkohol bald eine goldgelbe Farbe erreicht, die Blätter sind noch gelb. In dem Falle tritt nach einiger Zeit Trübung ein, die immer mehr zunimmt und aus lauter reinen, lichtgelben Nädelchen besteht. Fig. 6.

Aus der konzentrierten Lösung fällt etwas Farbstoff aus, dadurch kann sich neuer lösen usw.

Dieselben Nadeln erhält man beim langsamen und vorsichtigen Verdunsten des Alkohols.

Beim schnellen Eindampfen bildet sich nur ein amorpher Rückstand. Immer wird beim Eindunsten die Lösung dunkelgelb, dann orange bis rot, erst bei dieser Konzentration tritt Krystallisation ein. Die alkoholische Lösung gibt auch beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure oder methylalkoholischer Salzsäure bald Nadeln und Körnchenmassen.

Leichter und schneller erreicht man Krystallbildung beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit chemisch indifferenten organischen Lösungsmitteln, die den Farbstoff unverändert fällen. So fällt absoluter Alkohol typische gelbe Nädelchen und orange Tropfen, die allmählich in feste Kugeln übergehen; aus diesen entwickeln sich schließlich Sphärokrystalle und schöne Nadelbüschel. Fig. 8. Sie werden mit Lauge blutrot. Aceton gibt Nadeln und mächtige orange Kugeln, die sich in Sphärokrystalle umwandeln. Fig. 7. Äther fällt durchaus reine Nadeln, die mit Lauge dunkel- bis orangegelb werden. In all den genannten Fällen zerfließen die Nadeln, auf den Objektträger gebracht, sehr rasch, unterm Deckglas nicht. Die Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, in Alkalien löslich mit dunkel- bis orangegelber Farbe, in konzentrierten anorganischen Säuren unlöslich.

Auch die Amylalkoholausschüttelung gibt bei vorsichtigem Eindunsten neben orange gefärbten Kugeln nur einen körneligen Rückstand, mit alkoholischer zweiprozentiger Salzsäure aber neben Körnchen auch viele große orangerote Sphärokrystalle, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen.

Linaria. Der Farbstoff von *Linaria* ist ziemlich empfindlich. Extrahiert man den Farbstoff mit 5 bis 10% Salz- oder Schwefelsäure oder mit 50% Essigsäure in der Kälte, so gibt der Helm eine lichtgelbe, der Gaumen orangegelbe Lösung; die Farbe bleibt dauernd. Bei 60° aber schon erhält man braune bis schwarzbraune Lösung, aus der nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag ausfällt, der in wenigen Tagen fast vollständig ist.

Mit konzentrierten Mineralsäuren oder bei starkem Erhitzen beziehungsweise Kochen der verdünnten Lösung erreicht man dasselbe in einer Viertelstunde. Der fast schwarze Niederschlag zeigt sich aus lauter dunkelgelben Körnchen und Stäbchen zusammengesetzt. Er ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in angesäuertem Wasser fast unlöslich, in Alkohol mit tiefgelber, in Essigsäure mit dunkelgelber, in Salzsäure mit zitrongelber und in Alkalien, z. B. Kalilauge oder Ammoniak mit orangeroter Farbe leicht löslich.

Die alkalische Lösung wird mit Säuren wieder lichtgelb.

Von den übrigen Farbstoffen zeigt nur das Verbascumgelb Ähnliches. Die andern Blüten, z. B. das nahverwandte *Anthirrhinum maius* geben bei 60° reingelbe Lösungen. Der wässerige oder alkoholische Extrakt gibt beim langsamen Eindunsten eine gelbe Masse aus Körnchen bestehend. Diese geben mit Kalilauge orangerote Färbung. Kalte salz- oder essigsaure Lösung gibt mit Äther gelbe Körnchenaggregate. Der Amylalkoholauszug zeigt im Vakuum eingedampft, schwarzgrüne Lösung und ebensolchen Niederschlag.

Der lichtgelbe Farbstoff von Helm und Sporn und der orangegelbe des Gaumens sind voneinander verschieden. Nicht die Konzentration des Farbstoffes bedingt die mehr minder intensive Färbung; denn die lichtgelben Partien der Blüte geben immer lichtgelben Extrakt, die orangegelben auch bei starker Verdünnung orangegelben. Die Farbenreaktionen sind bei beiden gleich intensiv. Im Sporn ist tiefzitrongelber Farbstoff in sehr konzentrierter Form; er krystallisiert, wie schon gezeigt, unter den verschiedensten Bedingungen sehr leicht und gibt tiefrote Farbenreaktionen.

Verbascum. Der Farbstoff von *Verbascum* gibt, wie schon geschildert, wie im Blumenblatt, so auch im Extrakt leicht Krystallisation beim Versetzen mit Alkalien. Wässerige und alkoholische Lösungen geben mit 40 bis 100% Kalilauge herrliche tiefgelbe Nadelkugeln, -büschel und -sträucher. Schüttelt man eine Lösung mit Amylalkohol aus und unterschichtet diesen Auszug mit Lauge, so bilden sich an der Grenzzone, sowie der Farbstoff in die alkalische Schicht übergeht, dieselben Nadeln und Bäumchen in sehr reiner Form.

Auch mit Ammoniak erhält man nach längerem Stehen Krystallbildung, und zwar meist regelmäßige tetraederähnliche Formen oder sechsseitige Plättchen. Fig. 12.

Lösungen mit Essig- oder Salzsäure versetzt, werden bald oliv- bis dunkelgrün, nach einiger Zeit fallen grüne Körnchen und Tropfen, die sich in lichtgrüne Sphärokrystalle und Büschel verwandeln. Diese grünen Krystalle geben mit

Alkalien wieder tiefgelbe Lösung. Mit Säuren kann man also hier nie bleibend gelbe Lösungen erhalten.

Die gelben Krystalle des Verbascumfarbstoffes sind leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Wasser, unlöslich in den anorganischen Säuren.

Papaver. Das Papavergelb gibt in angesäuerter, wässeriger Lösung beim Eindampfen gelbe Körnchenaggregate und dunkelgelbe Kugelsphärite, aus denen lichtgelbe Nadeln herauswachsen. Der alkoholische Auszug gibt lauter goldgelbe Nadelbüschel und Drusen. Diese Bildungen werden mit KOH dunkelgelb bis orange gelöst. Mit 10% Salzsäure fallen nach einiger Zeit kleine gelbe Nadelkugeln.

Endlich geben auch die Metallsalze relativ leicht neben den schon besprochenen amorphen Metallniederschlägen Krystallbildungen des reinen Farbstoffes. Diese zeigen nämlich mit Alkalien und Schwefelsäure die für den intakten Farbstoff charakteristischen Rotfärbungen, während die Metallverbindung damit nur dunkelgelbe bis orange Färbung gibt. Um Wiederholungen zu vermeiden, seien alle mit anorganischen Säuren, Basen, mit Metallsalzen etc. erzielten Krystallisationen in kurzer tabellarischer Übersicht gegeben. Tabelle XV. Die Metallsalzniederschläge sind in Wasser unlöslich, in Alkohol unlöslich, in Säuren mit gelber bis roter Farbe sofort löslich, ebenso in Alkalien mit den charakteristischen Farben.

Schwefelsäureprodukt.

Schließlich sei noch eine interessante Erscheinung betont, die ich freilich bis jetzt nur bei *Dahlia* konstatieren konnte. Versetzt man eine Eisessiglösung des Dahlienfarbstoffes mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich vorerst gelbe Nadelkugeln, die nach einigen Tagen schmutzigrot und schließlich granatrot werden. Fig. 9. Sie gleichen im Aussehen vollkommen den Anthokyankrystallen. Mit Lauge lösen sie sich in tiefpurpurner bis dunkelvioletter Farbe. Versetzt man mit Wasser, so werden die roten Krystalle wieder rein gelb. Diese zeigen mit Schwefelsäure Lösung in roter, mit Kalilauge in purpurvioletter Farbe. Die gelben Nadelbüschel bleiben in der mit Wasser verdünnten Lösung

Tabelle XV.

Reagens	Nach 24 Stunden eingetretene Krystallbildung bei mit 96 $^0/_0$ Alkohol extrahiertem Anthochlor von				Anmerkung
	Dahlia variabilis	*Linaria vulgaris*	*Verbascum thapsus*	*Papaver Kerneri*	
Konz. Schwefelsäure	L. tiefblutrot, gelbe Nadeln und weiche Tropfen + KOH blutrot. Später bilden sich granatrote Nadelkugeln + KOH purpur (Fig. 9)	L. blutrot, schwarze Körnchen und Stäbchenbüschel	L. braunrot, braunschwarze Kugelsphärite und Körnchenaggregate	L. orangerot, dunkelgelbe Körnchen, Stäbchen und einzelne Kugelsphärite	
Konz. Salpetersäure	L. erst orangerot, dann tiefgelb, gelbe Nadeln und große orange Kugelsphärite + KOH orangerot	L. orangegelb, lauter große orangegelbe Kugelsphärite (Fig. 11) + KOH orangerot	L. gelb, dann farblos + KOH tiefgelb, kleine gelbe Kügelchen	L. farblos + KOH tiefgelb	
Halbkonz. Salzsäure	orangerote L., lauter gelbe Nadeln und große Nadelkugeln, sehr rein + KOH kirschrot	rotbraune L., gelbe Kugel- und Stäbchenaggregate	gelbgrüne L., grünliche Kugeln und Nadelbüschel	tiefgelbe L.	
Chlorwasser	lichtgelbe L., sehr viele gelbe Nadeln und Körnchen	lichtgelbe L., tiefgelbe Kugeln und Ballen	sehr lichtgelbe L., gelbe Nadelaggregate	farblose L.	

Bromwasser	tiefgelbe L., tiefgelbe Nadeln, Kugeln und Tropfen + KOH blutrot	tiefgelbe L., gelbe Kugeln und Körnchenaggregate	farblose L. + KOH gelb	farblose L., lichtgelbe Körnchen	
4 % Borsäure	tiefgelbe L., gelbe Nadeln und dunkelgelbe Kugeln + KOH purpurrot	lichtgelbe L., gelbe Kugeln und Nadelbüschel	lichtgelbe L., lichtgelbe Körnchen	tiefgelbe L.	
50 % Kalilauge oder Soda	dunkelrote L.	blutrote L.	typische gelbe Nadelbüschel und Krystallbäumchen	dunkelgelbe L., gelbe Schollen und Kugeln	
Kalkwasser	blutrote L., dichte gelbe Kugeln und Körnchen	orangerote L., gelbe Körnchen und Nadeln	lichtgelbe L., viele leuchtend gelbe Kugeln	tiefgelbe L.	
Barytwasser	blutrote L., gelbe Kugeln und feine kurze Nadelbüschel + KOH orange	orangerote L., gelbe Kugeln und Tropfen	lichtgelbe L., gelbe Dendrite	gelbe L., gelbe Körnchen und Stäbchenaggregate	
wässerige 3 % Eisenchloridlösung	dunkelbraunes Gerinnsel, gelbe Nadeln und Kugelsphärite + KOH blutrot	schwarzbrauner N., gelbe Kügelchen und Stäbchen	gelbbraune L., festweiche gelbe Massen, gelbe Nadelbüschel und Drusen	lichtbraune L. und wenig Flocken	

Abkürzungen: L. = Lösung, N. = Niederschlag.

Reagens	Nach 24 Stunden eingetretene Krystallbildung bei mit 96 % Alkohol extrahiertem Anthochlor von				Anmerkung
	Dahlia variabilis	*Linaria vulgaris*	*Verbascum thapsus*	*Papaver Kerneri*	
wässerige 3 % Kupferacetatlösung	dunkelbraune L. und Gerinnsel, gelbe Tropfen und Nadelkugeln	braune L. und Gerinnsel, feine gelbe Nadelkugeln und Schollen zu vielen beisammen	dunkelgelbe L., gelbe Klumpen, Sphärite und Drusen	dunkelgelbe L. und wenige Flocken	
gesättigte wässerige Bleiacetatlösung, neutral und sauer	ziegelrotes Gerinnsel, viele gelbe Nadeln und dunkelgelbe Kugelsphärite	gelbrotes Gerinnsel, gelbe Kugeln (Fig. 10) und Stäbchen	gelbe L. und Massen, schöne gelbe Drusen	dunkelgelbe L. und wenige Flocken	
10 % wässerige Zinkchloridlösung	gelbe L., große harte Massen, sehr reine Nadeln und Kugeln	gelbe L., gelbe Körnchen	lichtgelbe L., gelbe Kugelsphärite	gelbe L.	
10 % wässerige Silbernitratlösung bei saurer Lösung	gelbe L., gelbe Körnchen und Schollen	gelbbraune Körnchen	gelbe Körnchen und schwarzbraune Körnchen	farblose L., dichte gelbbraune Körnchenmassen	in ammoniakalischer Lösung grauschwarzer N. L. farblos.
50 % wässerige gelbe Blutlaugensalzlösung	dunkelgelbe L., flockig gelatinös, gelbe Nadeln und Kugeln	gelbe L., stark gelatinös, gelbe Kugeln und Sphärite	gelbe L. gelatinös, gelbe Sphäritkrystalle	gelbe L., gelatinös, kleine gelbe Körnchen	
konz. wässerige Schwefelkaliumlösung	gelbe L., viele gelbe Nadeln und orangegelbe Kugeln auch im Blumenblatt	dunkelbraune L. und dunkelgelbe Körnchen + KOH rot	tiefgelbe L., gelbe Kugeln und lange haarfeine Nadeln	farblose L., gelbe Körnchenaggregate	

unverändert erhalten. Die Lösung ist immer vollständig farblos. Auch mit dem Farbstoff in wässeriger Lösung erhält man bei Zusatz von Schwefelsäure nach wochenlangem Stehen trübrote Nadelbüschel.

IV. Überblick.

Überblicken wir die Resultate der bisherigen Untersuchung, so ist festzustellen:

1. Daß die als Anthochlor bezeichneten gelben Blütenfarbstoffe in bezug auf Verteilung und Verbreitung in der Zelle und im Gewebe der Blüten sowie in den Löslichkeitsverhältnissen mit den Anthokyanen übereinstimmen.

Die Amylalkoholprobe weist bei allen auf Glykosidnatur hin. Aus ihrem Verhalten gegen Säuren läßt sich schließen, daß Oxoniumbasen vorliegen und daß hier wie bei den Anthokyanen beim Lösen in verdünnten Säuren Oxoniumsalzbildung eintritt.

Auch die Reduktionsfähigkeit und die Bildung von Metalloxydniederschlägen, die bei den einzelnen Farbstoffen mehr oder weniger stark auftreten, sind für alle charakteristisch und zeigen wieder Analogie zu den Anthokyanen.

Sie geben ebenso wie die Anthokyane Farbenumschläge mit Säuren und Alkalien, nur sind diese hier nicht so auffällig und bei den einzelnen Farbstoffen verschieden intensiv. Endlich sind auch hier die intakten Farbstoffe in Säuren leicht, die zuckerfreien schwer löslich.

2. Wohl unterschieden sind sie aber von den Anthokyanen durch ihre Resistenz auch gegen konzentrierte Alkalien, ihr charakteristisches Verhalten Alkalien und Säuren gegenüber und die Bildung eines krystallisierenden Säureadditionsproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure, das mit Wasser wieder zerlegt wird (*Dahlia*). Dies sind aber Eigenschaften der eigentlichen Flavonfarbstoffe.[1] Daß sich aber diese gelben ebenso wie die roten Blütenfarbstoffe von den

[1] Rupe H., Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1900, Verlag von Fr. Vieweg.

Flavonen, beziehungsweise deren Derivaten ableiten, kann auch jetzt schon, ohne makrochemische Analyse behauptet werden.

Die Flavone (z. B. Quercitin, Rutin, Chrysin, Morin, Luteolin etc.) sind mehr minder löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber, orangeroter oder roter Farbe, meist unlöslich in Äther. Sie geben mit Metalloxyden orange, rote oder braune bis schwarze wasserunlösliche Metallsalze und ziehen infolgedessen gut auf Beizen; sie werden ja heute noch technisch als Farbstoffe verwendet. Sie lassen sich leicht reduzieren und geben öfter mit Natriumamalgam in angesäuerter, alkoholischer Lösung rote Produkte. Diese roten Körper können wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt werden. Sie reduzieren leicht Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung, oft schon in der Kälte. Auch geben sie mit Phloroglucin und mit Anilinnitrat in salpetrigsaurer Lösung rote Niederschläge. Fast alle diese Eigenschaften wurden auch bei den Anthochlorfarbstoffen festgestellt.

Gerade hier kann aber nur die Analyse weiterführen, die mikrochemische Methodik zeigt nur die mehr äußerlich auffälligen Eigenschaften auf.

3. Haben nun die Anthochlorfarbstoffe die wichtigsten Eigenschaften gemeinsam, so zeigen sie nach ihrem feineren chemischen Verhalten charakteristische Unterschiede, die sie in drei Gruppen unterscheiden lassen.

a) Das Papavergelb zeigt in der Art zu krystallisieren, in der leichten Reduktionsfähigkeit, in der Bildung von Pseudobasen, in der Amylalkoholprobe etc. vollständige Analogie mit den roten Papaverfarbstoffen. In der Gattung *Papaver* finden wir denn auch alle Blütenfarben von Gelb bis Dunkelviolett einander vertreten.

b) Die zweite Gruppe, die ich nach dem bestuntersuchten und auffälligsten Farbstoff der *Dahlia* vorläufig die Dahliagruppe nennen will, zeigt als charakteristische Eigenschaft mehr minder intensive Rotfärbungen mit Alkalien und konzentrierten Mineralsäuren.

Dieselbe Erscheinung finden wir bei einer Reihe von Glykosiden, den Anthrachinonglykosiden und deren Derivaten. Nicht für die Glykoside als solche ist die Reaktion typisch, sondern für das Aglykon. Hierher gehören die Glykoside von *Rhamnus* (Emodin und Chrysophansäure), von *Aloe* (Aloin), *Rubia* (Krappfarbstoffe), *Morinda* etc. Sie sind in unverändertem Zustand gelb und krystallisieren in gelben Nadeln. In ihren sonstigen Eigenschaften stimmen sie mit den Anthochlorfarbstoffen nicht überein; sie sind in Äther, Benzol, Chloroform löslich, in Wasser nicht, sublimieren leicht etc.; wohl aber zeigen sie so wie die Farbstoffe der Dahliagruppe die typischen Färbungen, Reduktionsvermögen etc. Man wird nicht irre gehen, wenn man die chinoide Bindung als die gemeinsame Ursache für das gleiche Verhalten sonst verschiedener Stoffe annimmt.

Alle Farbstoffe dieser Gruppe geben intensiv gefärbte Verbindungen mit Metallsalzen. Gegen Amylalkohol zeigen sie kein einheitliches Verhalten; die einen lassen sich ausschütteln, die andern in Analogie zu den Anthokyanen nicht. Die hydrolysierten Farbstoffe aber verhalten sich alle gleich. Alle lassen sich zu farblosen Verbindungen reduzieren, in manchen Fällen tritt ein rotes beständiges Zwischenprodukt auf, das wieder in den gelben Farbstoff zurückgeführt werden kann.

Mit der Tatsache der Einreihung in diese Gruppe soll nicht gesagt sein, daß die hierher gestellten Farbstoffe auch wirklich zusammengehören. Bei genauerer Prüfung werden sich gewiß Unterschiede, bei manchen auch andere Zusammenhänge ergeben. Lediglich auf Grund der gemeinsamen Eigenschaften, besonders mit Säuren und Alkalien und da mir keine spezifischen Unterschiede vorliegen, seien sie vorläufig zusammengestellt.

Nun kennen wir bereits einen Farbstoff, das Helichrysin aus *Helichrysum bracteatum*, *arenarium* und einigen anderen Pflanzen, das sich in seinen Eigenschaften mit denen der Dahliagruppe fast deckt. Nach Rosoll,[1] dem wir die Kenntnis

[1] Rosoll A., Beiträge zur Histochemie der Pflanze. Sitzber. d. Akad. d. Wiss., Bd. 89, Jhrg. 1884, p. 138.

dieses Stoffes verdanken, ist es in Wasser, Alkohol, organischen Säuren und Äther löslich, in Benzol etc. unlöslich, wird durch Mineralsäuren und Alkalien purpurrot, von Metalloxyden mit roter Farbe gefällt, von schwefliger Säure und Natriumamalgam in alkalischer Lösung stark reduziert; im getrockneten Blütenköpfchen sitzt der Farbstoff in der Membran, im jungen, lebenden im Zellinhalt, seiner Meinung nach im Protoplasma, und geht erst beim Absterben der Zelle in die Membran über. Rosoll hält diesen Farbstoff für eine chinonartige Verbindung. Mir stand nur ein junges Köpfchen von *Helichrysum arenarium* zur Verfügung, ich fand aber die Farbstoffverteilung so wie bei den anderen Anthochlorfarbstoffen; speziell *Eriogonum* zeigt den Farbstoff ebenfalls im Zellsaft, solange die Pflanze lebt, dann in der Membran. Eine genauere Untersuchung dieser und ähnlicher Membranfarbstoffe wird folgen. Jedenfalls ist das Helichrysin dem Anthochlor sehr nahestehend, wenn nicht mit ihm identisch.

c) Der Farbstoff von *Verbascum* endlich weist ein abweichendes Verhalten auf. Die leichte Krystallisierbarkeit mit Alkalien, die Fähigkeit mit Säuren grüne Verbindungen zu geben und das Ausbleiben der roten Farben mit konzentrierten Säuren und Alkalien charakterisieren den Farbstoff und weisen auf Unterschiede gegenüber den beiden anderen Gruppen hin. Es scheint, daß nicht die Unlöslichkeit des Farbstoffes in Säuren und Alkalien Ursache der Krystallbildung sind, sondern daß schwerlösliche Alkalisalze, beziehungsweise Säureverbindungen des Farbstoffes entstehen.

Anhang.

Der gelbe und der rote Farbstoff von *Carthamus tinctorius* wurde hier als zusammengehörig, respektive ineinander übergehend betrachtet, wofür ja auch die hier angeführten Tatsachen sprechen. In der chemisch-technischen Literatur[1]

[1] Salvetat, Ann. chim. phys. (3), 25, 337, nach Rupe.

Schlieper A, Über das rote und gelbe Pigment des Saflors. Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 57, Jhrg. 1846, p. 357.

Malin G., Über das Carthamin, ebendort, Bd. 136, Jhrg. 1865, p. 115.

werden sie aber immer als zwei verschiedene Farbstoffe beschrieben.

Der gelbe Farbstoff ist das Safflorgelb, er ist in Wasser leicht löslich; der rote heißt Carthamin und ist in Wasser schwer löslich. Nur der rote wird in der Färberei verwendet. Diese beiden Farbstoffe sind wenig untersucht und noch nicht krystallisiert erhalten worden. Nach Salvetat finden sich in der Blüte zirka 28% gelber, in kaltem Wasser löslicher Farbstoff, 5% gelber, nur in alkalischem Wasser löslicher und 0·5% roter in Alkohol und Alkalien löslicher Farbstoff. Für die Untersuchungen wurde wie bei der technischen Verwertung das Safflorgelb durch längeres Waschen mit Wasser entfernt, das Carthamin mit Sodalösung gelöst und auf Baumwolle niedergeschlagen, nachdem es durch Essigsäure in Freiheit gesetzt war. Dem Stoff wurde das Carthamin wieder mit Sodalösung entzogen, mit Säuren gefällt, in Alkohol gelöst und eingedampft.

Man erhält so dunkelrote, grünschillernde Krusten. Dieses Carthamin ist in Wasser und Äther schwer löslich, in Alkohol leicht. Durch Kochen der alkoholischen Lösung entsteht eine gelbe Verbindung, ebenso beim Erhitzen oder längerem Stehen mit Alkalien. Die Safflorgelblösung läßt aber nach meinen Erfahrungen einen gelbroten, in Wasser unlöslichen Niederschlag fallen. Dies alles zusammen mit dem bereits früher Angeführten bestärkt mich in der Meinung, daß man es hier mit ein und demselben Farbstoff in zwei verschiedenen chemischen Formen zu tun hat. Möglicherweise ist der rote eine durch die Alkalität beim Absterben der Blüte bedingte hydroxylreichere Modifikation des gelben Farbstoffes.

Hierzu sei noch bemerkt, daß auch bei *Mesembryanthemum* der gelbe Farbstoff der Blüte beim Eintrocknen derselben in eine rote, wasserunlösliche Modifikation übergeht.

Endlich möchte ich noch erwähnen, daß ein anscheinend in die Gruppe der Anthochlore gehöriger Farbstoff bereits makrochemisch durch Perkin untersucht wurde.[1]

---

[1] Perkin A. G., Journ. Chem. Soc. 1899, *75*, p. 161, 825.

Perkin A. G., Die Farbstoffe der Baumwollblüten. Journ. Chem. Soc. 1909, *95*, p. 2181.

Dieser Forscher findet in den gelben Blüten von *Gossypium herbaceum*, der Baumwolle, ein in Wasser leicht lösliches Glykosid, wahrscheinlich ein Kaliumsalz, das er Gossypetin nennt. Es ist ein Flavonkörper, gibt gelbe Nadeln, die sich in Alkali mit orangeroter Farbe lösen, zeigt mit Bleiazetat einen roten Niederschlag, gibt in der Alkalischmelze Protokatechusäure und hat nach der letzten Analyse die Formel $C_{15}H_{10}O_8$.

Daneben findet Perkin noch einen zweiten Flavonkörper Quercimeritrin, das bei der Spaltung Dextrose und Quercetin liefert.

Auch in *Hibiscus sabdariffa* findet Perkin[2] Gossypetin neben zwei anderen Flavonen, Quercetin und gelbem Hibiscetin.

Die Beziehungen speziell des Gossypetins zu den Flavonen einerseits, den Anthokyanen andrerseits liegen klar zutag.

Der Farbstoff steht den zur Dahliagruppe gestellten Anthochloren bestimmt sehr nahe.

Soweit führt die Mikrochemie. Sie zeigt die Krystallisationsmöglichkeiten, findet wichtige Reaktionen, die für den Stoff charakteristisch sind und deckt Zusammenhänge und Unterschiede mit anderen bekannten Stoffen auf. Die Analyse, die Ermittlung der Konstitution, des feinen chemischen Aufbaues bleibt der makrochemischen Untersuchung überlassen. Unter Verwertung des hier schon Gefundenen und in vielfacher Anlehnung an die mustergültigen Anthokyanstudien Willstätters wird sie nicht mehr schwer fallen.

Ich hoffe im kommenden Herbst bereits die wichtigsten Vertreter der geschilderten Farbstoffe bearbeiten zu können.

Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Molisch, für das Interesse, das er ständig der Arbeit entgegenbrachte, wärmstens zu danken.

Herrn Demonstrator Josef Kisser danke ich herzlichst für die freundliche Anfertigung der Zeichnungen.

---

[2] Perkin A. G., Die Farbstoffe der Blüten von *Hibiscus sabdariffa* und *Thespasia lampas*. Journ. Chem. Soc. 1909, *95*, p. 1855.

Zusammenfassung.

Neben den Carotinen und Anthokyanen findet sich bisweilen auch ein im Zellsaft gelöster gelber Farbstoff in Blüten vor, das Anthochlor.

1. Dieser Farbstoff wurde auf seine Verbreitung im Pflanzenreich und Verteilung im Gewebe der Blütenblätter hin untersucht. Von zirka 300 untersuchten Arten mit gelben Blüten führen 60 Anthochlor, die übrigen meist Carotin.

2. Es wurde sein gelegentliches Zusammenvorkommen mit Carotin, Flavon und Anthokyan geprüft und seine nahen Beziehungen zum Anthokyan bei nahe verwandten Pflanzen und in ein- und derselben Blüte anatomisch festgestellt.

Seine chemischen Eigenschaften wurden mikrochemisch untersucht.

3. Danach ist das Anthochlor nicht ein einziger Farbstoff, sondern stellt wie die anderen Blütenfarbstoffe eine Gruppe von verschiedenen, einander nahestehenden Farbstoffen vor.

Seine Löslichkeitsverhältnisse decken sich im allgemeinen mit denen des Anthokyans.

Wie dieses zeigt auch das Anthochlor Farbenumschlag mit Säuren und Alkalien, nur häufig nicht so intensiv und bei den einzelnen Farbstoffgruppen verschieden.

4. Die Glykosidnatur der Anthochlorfarbstoffe wurde wahrscheinlich gemacht.

5. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen konzentrierte Mineralsäuren, speziell Schwefelsäure, und gegen Alkalien, auch in verdünnter Form, sowohl im Blumenblatt wie in der Lösung.

Danach kann man drei Gruppen deutlich voneinander unterscheiden.

Eine große Gruppe gibt mit den genannten Reagenzien rote Farbentöne, was auf eine chinoide Bindung im Molekül schließen läßt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde ein rotes, in Wasser zersetzliches Krystallisationsprodukt erhalten (*Dahlia*).

Eine zweite Gruppe zeigt dunkelgelbe bis orangegelbe Farbe (*Papaver*).

Die dritte gibt mit Säuren grüne bis braune, mit Alkalien tiefgelbe Krystallisationsprodukte (*Verbascum*).

6. Die Anthochlore lassen sich zu farblosen, beziehungsweise roten Körpern reduzieren (Flavone).

Sie geben mit Metallsalzen gelbe bis rote Metallniederschläge und färben gebeizte Faser schwach an.

Sie sind höchstwahrscheinlich Flavonabkömmlinge mit nahen Beziehungen zum Anthokyan, dem der gelbe Papaverfarbstoff am nächsten steht.

7. Endlich wurden Vertreter der einzelnen Gruppen auf mehrfache, verschiedene Art und Weise zur Krystallisation gebracht und die hiebei auftretenden Erscheinungen näher studiert, so daß eine Reindarstellung für die makrochemische Analyse möglich gemacht erscheint.

Figurenerklärung

Fig. 1. *Dahlia variabilis* (gelb), Stück eines Blumenblattes. Anthochlorkrystalle nach Behandlung mit konzentrierter Zuckerlösung-Alkohol. Vergr. 460.

Fig. 2. *Linaria vulgaris*, Sporn. Anthochlorkrystalle nach Behandlung mit Amylalkohol. Vergr. 285.

Fig. 3. *Verbascum thapsus*, Blumenblatt. Anthochlorkrystalle nach Behandlung mit 40 % Kalilauge. Vergr. 285.

Fig. 4. *Verbascum thapsus*, ebenso behandelt, ein Anthochlorkrystallaggregat außerhalb des Blattes unterm Deckglas. Vergr. 460.

Fig. 5. *Verbascum thapsus*, dendritische Krystallbildungen nach Behandlung mit 40 % Kalilauge am Deckglasrande anschießend. Vergr. 285.

Fig. 6. *Dahlia variabilis* (gelb), Einzelnadeln von Anthochlor aus äthylalkoholischer Lösung. Vergr. 460.

Fig. 7. *Dahlia*, Sphärokrystalle von Anthochlor durch Einengen der wässerigen Lösung mit Aceton. Vergr. 285.

Fig. 8. *Dahlia*, Nadelbüschel von Anthochlor durch Einengen der alkoholischen Lösung. Vergr. 285.

Fig. 9. *Dahlia*, rote Nadeldrusen aus essigsaurer Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure. Vergr. 40.

Fig. 10. *Linaria vulgaris*, Anthochlor, Nadelsphärite durch Bleiacetat gefällt. Vergr. 285.

Fig. 11. *Linaria vulgaris*, Anthochlor, Sphärokrystalle nach Behandlung mit Salpetersäure. Vergr. 460.

Fig. 12. *Verbascum thapsus*, Anthochlor, Krystalle aus alkoholischer Lösung mit konzentriertem Ammoniak gefällt. Vergr. 460.